

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Intensificação do processo de fotocatalise heterogénea usando um micro-meso fotoreator para degradação de n-decano em fase gasosa

Tese de Mestrado

de

Stefan Pereira Padrão

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM)



Orientador na FEUP: Doutor Vítor Jorge Pais Vilar

Co-orientadores na FEUP: Doutora Ana Lúcia Pereira de Araújo

Mestre Baturra Martins da Costa Filho



Departamento de Engenharia Química

Porto, junho de 2016

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2015/2016

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita a referência a Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente - 2015/2016 - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2016.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Para a minha família

Agradecimentos

Ao Doutor Vítor Vilar pelo interesse neste tema, pela orientação científica e conhecimentos que me transmitiu ao longo deste trabalho, pelos recursos e equipamentos laboratoriais disponibilizados e pelo voto de confiança.

Ao Mestre Baturra Filho, pela sua disponibilidade e preocupação constantes. A sua experiência e conhecimentos foram sem dúvida uma mais-valia para o desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Ana Lúcia Araújo, pelo importante papel que teve no arranque de todo este trabalho e pela preciosa contribuição na vertente laboratorial.

A todos os investigadores e engenheiros presentes no laboratório E404a do Departamento de Engenharia Química da FEUP, que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

Ao Laboratório associado LSRE-LCM pelo suporte financeiro no âmbito do projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT).

À Ana Caseiro, pelo companheirismo e palavras positivas. O teu apoio e motivação simplificaram estes meses de esforço e trabalho que partilhámos em conjunto.

Aos meus pais, por me apoiarem incondicionalmente ao longo do curso e também pelos valores de respeito, humildade, persistência e honestidade que me transmitiram ao longo da vida e me fizeram o que sou hoje, e à minha irmã, que sempre esteve presente em todas as etapas da minha vida.



Resumo

O principal objetivo deste trabalho consiste na intensificação do processo de fotocatalise heterogénea, usando um micro-meso fotoreator irradiado por luz solar simulada, na descontaminação de correntes gasosas contendo *n*-decano (COV - Composto Orgânico Volátil). O fotoreator contém uma série de câmaras interconectadas por canais gravados numa placa de acrílico, sendo que esta rede se encontra selada com uma placa superior de vidro de borosilicato, de elevada transparência para a radiação UV permitindo uma boa penetração da luz no meio reacional. A placa de vidro foi revestida homogeneamente, num lado apenas, com o fotocatalisador TiO₂-P25, através do método de *spray*, possibilitando uma iluminação uniforme sobre a superfície do catalisador. O filme fino de TiO₂-P25 encontra-se em contato direto com a corrente gasosa que flui no interior da rede de canais e câmaras do fotoreator. A velocidade da reação fotocatalítica, *r*, foi avaliada em diferentes condições experimentais: massa de catalisador depositada na placa de vidro, *m*TiO₂ (25 a 100 mg), concentração de *n*-decano na corrente de entrada, *C*_{dec,entrada} (3,2x10⁻³ a 9,7x10⁻³ mol m⁻³) e caudal total, *Q*_{total} (70 a 330 cm³ min⁻¹). A humidade relativa (HR) foi mantida em aproximadamente 30%. Em todos os ensaios foi utilizada a irradiância, *I*_{UV}, de 38,4 W m⁻², exceto para os ensaios de avaliação do efeito da mesma, nos quais foram usadas *I*_{UV} entre 16,7 e 44,7 W m⁻². O valor mais elevado de *r* (1,0 μmol min⁻¹) foi obtido quando foram utilizadas as seguintes condições: *m*TiO₂ = 50 mg, *C*_{dec,entrada} = 6,6x10⁻³ mol m⁻³, *Q*_{total} = 280 cm³ min⁻¹ e *I*_{UV} = 44,7 W m⁻². A reatividade fotocatalítica máxima em combinação com o fotoreator foi de 7,9x10⁻⁴ mol_{*n*-decano} m⁻³ volume de reator iluminado s⁻¹ e 3,4 mol_{*n*-decano} m⁻³ volume de reator iluminado kJ⁻¹, o que corresponde a um aumento de 24,2 vezes quando comparado com um fotoreator anular convencional. Este sistema apresenta uma área de superfície de catalisador iluminada por unidade de volume útil do reator de 469 m² m⁻³, contendo 2,3 g de TiO₂ por litro de volume do reator, sendo 7,4 vezes superior ao obtido num fotoreator anular convencional empacotado com estruturas monolíticas de acetato de celulose revestidas com um filme fino de TiO₂-P25. A velocidade da reação aumentou linearmente com a radiação incidente no intervalo de 16,7 a 44,7 W m⁻².

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogénea; Micro-Meso Fotoreator; Descontaminação de Correntes Gasosas; TiO₂-P25; *n*-decano; Intensificação de Processos.

Abstract

The main goal of this work consists in the intensification of heterogeneous photocatalysis, through the use of a micro-meso photoreactor irradiated by simulated solar light, in the decontamination of gas streams containing *n*-decane as a model VOC (Volatile Organic Compound). The reactor consists of a series of chambers interconnected by channels mechanically engraved in an acrylic slab. The network of chambers and channels is sealed with a borosilicate slab with high UV transparency, allowing a good light penetration through the entire reactor depth. The borosilicate slab is evenly coated with a thin layer of TiO₂-P25 in one side, by a spray method, allowing a homogeneous spatial illumination over the catalyst surface. The catalyst thin film was in contact with the gas stream flowing inside the network of chambers and channels. The photocatalytic reaction rate, r , was assessed under different experimental conditions: mass of catalyst coated in the borosilicate slab (m_{TiO_2} - 25 to 100 mg), *n*-decane feed concentration ($C_{dec,feed}$ - 3.2×10^{-3} to 9.7×10^{-3} mol m⁻³) and total flow rate (Q_{total} - 70 to 330 cm³ min⁻¹). The relative humidity and the incident irradiance, I_{UV} , was 30 % and 38.4 W m⁻², respectively, for all experiments, except for the experiments in which the effect of the irradiance was evaluated in the range between 16.7 and 44.7 W m⁻². The highest reaction rate (1.0 μmol min⁻¹) was obtained when the following experimental conditions were employed: m_{TiO_2} = 50 mg, $C_{dec,feed}$ = 6.6×10^{-3} mol m⁻³, Q_{total} = 280 cm³ min⁻¹ and I_{UV} = 44.7 W m⁻². The maximum photocatalytic reactivity in combination with the photoreactor was 7.9×10^{-4} mol_{*n*-decane} m⁻³ illuminated reactor volume s⁻¹ and 3.4 mol_{*n*-decane} m⁻³ illuminated reactor volume kJ⁻¹, which means a 24.2 fold increase in comparison with the annular photoreactor. This system presents an catalyst illuminated specific surface area per unit of reactor volume of 469 m² m⁻³, containing 2.3 g of TiO₂ per liter of reactor volume, which is 7.4 times higher than the value provided by a conventional annular photoreactor packed with monolithic structures of cellulose acetate coated with thin films of TiO₂-P25. The reaction rate increased linearly with the increase of the incident irradiance within the range between 16.7 to 44.7 W m⁻².

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; Micro-meso Photoreactor; Air Streams Decontamination; TiO₂-P25; *n*-decane; Process Intensification.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Stefan Padrão

Porto, _____ de _____ de 2016

Índice

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Notação e Glossário	x
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Contributos do Trabalho	2
1.3 Organização da Tese	3
2 Estado da Arte	4
2.1 Tecnologias convencionais de tratamento do ar	4
2.2 Processos de Oxidação Avançada (POAs)	4
2.2.1 Fotocatálise Heterogénea	5
2.2.2 Fotocatalisadores	7
2.2.3 Limitações do processo fotocatalítico.....	8
2.2.4 Fatores que afetam o processo fotocatalítico	9
2.3 Reatores Fotocatalíticos	11
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Reagentes	14
3.2 Suspensão de catalisador, TiO ₂ -P25	14
3.3 Preparação da placa de vidro de borosilicato	14
3.4 Método de deposição de TiO ₂ -P25 na placa de vidro.....	15
3.5 Instalação experimental	15
3.5.1 Unidade de geração da corrente gasosa	17
3.5.2 Micro-meso fotoreator	17
3.5.3 Sistema analítico de cromatografia gasosa	19
3.6 Procedimento experimental utilizado nas reações fotocatalíticas	19
4 Resultados e Discussão.....	21
4.1 Fotólise do <i>n</i> -decano	21

4.2	Degradação fotocatalítica do <i>n</i>-decano	21
4.2.1	Influência da massa de catalisador	21
4.2.2	Influência da concentração de <i>n</i> -decano na corrente de alimentação	23
4.2.3	Influência do caudal total	26
4.2.4	Influência da irradiância	29
4.2.5	Avaliação da estabilidade e reutilização do fotocatalisador	30
5	Conclusões	31

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogénea [15].</i>	6
<i>Figura 2 - Espectro solar [37].</i>	8
<i>Figura 3 - Variação da velocidade de reação com o fluxo fotónico [44].</i>	10
<i>Figura 4 - (a) representação da rede de células do NETmix; (b) célula unitária [60].</i>	12
<i>Figura 5 - Protótipo de um reator NETmix (FEUP - Universidade do Porto) [60].</i>	13
<i>Figura 6 - Esquema do método de deposição de TiO₂ na placa de vidro.</i>	15
<i>Figura 7 - Fotografia da instalação experimental (FEUP).</i>	16
<i>Figura 8 - Representação esquemática da unidade experimental usada para o estudo de descontaminação de correntes gasosas contaminadas com <i>n</i>-decano. (a) unidade geradora de correntes de ar contendo <i>n</i>-decano e vapor de água; (b) fotoreator NETmix posicionado no interior do simulador solar; (c) sistema de análise por Cromatografia Gasosa [62].</i>	16
<i>Figura 9 - (a) fotografia do fotoreator posicionado no interior do simulador solar e (b) esquema representativo das partes constituintes do fotoreator</i>	18
<i>Figura 10 - Influência da massa de TiO₂ sobre a velocidade de reação fotocatalítica do <i>n</i>-decano no estado estacionário: $C_{dec, entrada} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	22
<i>Figura 11 - Influência da massa de catalisador na mineralização e conversão do <i>n</i>-decano no estado estacionário: $C_{dec, entrada} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	23
<i>Figura 12 - Influência da concentração de <i>n</i>-decano na corrente de entrada sobre a velocidade de reação fotocatalítica no estado estacionário: $m_{TiO_2} = 50 \text{ mg}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	24
<i>Figura 13 - Influência da concentração de <i>n</i>-decano na corrente de alimentação na sua mineralização e conversão no estado estacionário: $m_{TiO_2} = 50 \text{ mg}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	25
<i>Figura 14 - Influência do caudal total da corrente de alimentação na velocidade da reação fotocatalítica do <i>n</i>-decano no estado estacionário: $m_{TiO_2} = 50 \text{ mg}$; $C_{dec, entrada} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	28
<i>Figura 15 - Influência do caudal total de alimentação na mineralização e conversão do <i>n</i>-decano no estado estacionário: $m_{TiO_2} = 50 \text{ mg}$; $C_{dec, entrada} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.</i>	29

Figura 16 - Influência da irradiância na velocidade da reação fotocatalítica do n-decano no estado estacionário: $m\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$; $C_{\text{dec,entrada}} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{\text{total}} = 280 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar)..... 30

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Características geométricas do fotoreator usado.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas nas reações fotocatalíticas.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3 - Velocidade da reação e eficiência fotónica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes massas de catalisador.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 4 - Velocidade da reação e eficiência fotónica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes concentrações de n-decano na corrente de alimentação.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 5 - Velocidade da reação e eficiência fotónica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes caudais totais de alimentação.</i>	<i>28</i>

Notação e Glossário

A	Área da secção transversal do canal	m^2
v	Velocidade da corrente gasosa	$m\ s^{-1}$
<i>dec</i>	<i>n</i> -decano	
$C_{dec,entrada}$	Concentração de <i>n</i> -decano na corrente de entrada	$mol\ m^{-3}$
$C_{dec,saida}$	Concentração de <i>n</i> -decano na corrente de saída	$mol\ m^{-3}$
df,cc	Espessura da película da coluna capilar	μm
di,cc	Diâmetro da coluna capilar	mm
D_h	Diâmetro hidráulico	m
FID	Detetor de ionização de chama	
PCO	Oxidação Fotocatalítica	
I_{UV}	Irradiância incidente	$W\ m^{-2}$
L_{cc}	Comprimento da coluna capilar	m
m	massa	g
n_{ch}	Número de canais por fila das câmaras do micro-meso fotoreator	
Q_{total}	Caudal total de alimentação	$cm^3\ min^{-1}$
HR	Humidade relativa da corrente de alimentação	$\%$
Re	Número de Reynolds	
r	Velocidade da reação fotocatalítica	$\mu mol\ min^{-1}$
TiO_2	Dióxido de titânio	
Vis	Visível	
e^-	Elétrão	
h^+	Lacuna	
BC	Banda de condução	
BV	Banda de valência	
$h\nu$	Irradiação UV	
OH^\cdot	Radical hidroxilo	
H^+	lão hidrogénio	
HF	Ácido fluorídrico	
$PM_{2,5}$	Partículas de diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a 2,5 μm	

Letras gregas

λ	Comprimento de onda	nm
μ_{ar}	Viscosidade do ar	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
χ	Eficiência fotónica	$\%$
ρ_{ar}	Densidade do ar	$kg\ m^{-3}$

Lista de Siglas

FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
UV	Ultravioleta
P25	Dióxido de Titânio P-25 (Degussa)
LSRE	Laboratory of Separation and Reaction Engineering
POAs	Processos de Oxidação Avançados
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
SED	Síndrome de Edifício Doente

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A poluição do meio ambiente é um dos maiores problemas da sociedade atual; substâncias gasosas, líquidas ou sólidas, de origem natural ou antropogénica, podem contribuir para esta poluição, sendo que a contaminação do ar é maioritariamente de origem antropogénica. Alguns poluentes atmosféricos que assumem um papel predominante são: NO, NO₂, PM₁₀, PM_{2,5}, CO, SO₂, Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), entre outros [1]. O conhecimento e consciencialização desta problemática resultou em novas normas e legislações mais restritivas que têm sido adotadas de maneira a reduzir o impacto ambiental [2].

Os níveis de contaminação do ar interior adquirem ainda uma maior relevância visto que na sociedade moderna as pessoas passam cerca de 80 a 90% do tempo em espaços fechados, incluindo habitações, escolas, escritórios, centros de cuidados de saúde e outros estabelecimentos públicos e comerciais. As preocupações acerca da qualidade do ar surgiram apenas na década de 70, depois da adoção de medidas de conservação de energia em edifícios de escritórios, através da construção de estruturas menos amplas e com taxas de ventilação mais limitadas [3]. Os COVs são uma das principais fontes de contaminação dos espaços fechados, sendo estes uma importante causa do fenómeno conhecido como o “Síndrome do Edifício Doente” (SED). Este termo é usado para descrever os fenómenos de desconforto e/ou sintomas inespecíficos (irritações nos olhos e garganta, tosse, náuseas, tonturas, dores de cabeça) estimulados pela poluição do ar em espaços fechados, sem que uma causa ou patologia específica possam ser identificadas [4-8]. Os COVs são produtos da atividade humana: as unidades industriais, a queima de combustíveis, algumas práticas agrícolas, os materiais de construção, de revestimento e de mobiliário, a utilização de produtos de limpeza, e a deficiente ventilação e renovação do ar podem gerar estes compostos [9, 10]. Destacam-se, entre eles, o benzeno, o tolueno e os compostos clorados, sendo estes alguns dos principais COVs presentes em ambientes fechados [11], nas proximidades de unidades industriais e em locais de armazenamento de resíduos perigosos [12]. Estes compostos apresentam comprovadamente um efeito nocivo para a saúde pública [13]. Os filtros de carvão ativado, purificadores iónicos e geradores de ozono são as tecnologias mais utilizadas no que toca ao tratamento de gases [14]. No entanto, estas não conseguem eliminar totalmente os COVs. Posto isto, atualmente há a necessidade de desenvolver novos processos de tratamento de ar que garantam um baixo nível de contaminantes.

Os designados “Processos de Oxidação Avançada” (POAs) são uma alternativa de tecnologia de remediação que oferece inúmeras vantagens em relação às tecnologias convencionais e é mais

sustentável a longo prazo [2]. A fotocatalise heterogénea é um POA caracterizado pela geração de radicais hidroxilo (OH^\cdot), espécies altamente oxidantes e de baixa seletividade, através da irradiação de partículas de catalisador, geralmente um semiconductor, usando comprimentos de onda específicos. Estes radicais reagem com uma grande variedade de classes de compostos, uma vez que apresentam elevada reatividade ($E^0=2,8 \text{ V}$), atacando de forma rápida e indiscriminada as moléculas orgânicas, convertendo-as inicialmente em moléculas mais oxidadas, podendo, finalmente, levar à formação de compostos inorgânicos como CO_2 , água e ácidos inorgânicos (mineralização) [2]. A fotocatalise é um processo que ocorre a baixa temperatura ou à temperatura ambiente [15]. O fotocatalisador mais usado na fotocatalise heterogénea é o dióxido de titânio (TiO_2) na forma de anatase, pois apresenta grandes vantagens como a elevada foto-reatividade e estabilidade química numa ampla faixa de pH, baixa toxicidade, facilidade de formar nanoestruturas, baixo custo e inércia química-biológica, resistente à corrosão física e química e insolubilidade em água [16, 17].

A configuração do fotoreator para o tratamento de correntes gasosas constitui um dos maiores desafios para obter uma tecnologia eficiente e de baixo custo. A intensificação do processo de fotocatalise heterogénea usando reatores inovadores tem como objetivo a supressão de limitações de transferência de massa e de fotões. Neste trabalho foi utilizado um micro-meso-estruturado fotoreator, baseado na tecnologia NETmix, desenvolvida no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), consistindo numa rede de câmaras estáticas de mistura interligados por canais de transporte permitindo a exposição à radiação do leito catalítico, maximizando o contato poluente/catalisador e as transferências de massa e calor. Por outro lado, o fotoreator tem demonstrado vantagens importantes como a fácil implementação de esquemas de injeção de diferentes reagentes (pré-mistura), a capacidade de controlar o tempo de residência e a intensidade e escala da mistura.

1.2 Contributos do Trabalho

O principal objetivo deste trabalho consiste na intensificação do processo de fotocatalise heterogénea, usando um micro-meso-estruturado fotoreator irradiado por luz solar simulada, na descontaminação de correntes gasosas contendo *n*-decano. No âmbito deste trabalho foi desenvolvido um fotoreator baseado na tecnologia NETmix, contendo uma série de câmaras interconectadas por canais gravados numa placa de acrílico, sendo que esta rede encontra-se selada com uma placa superior de vidro de borosilicato, de elevada transparência para a radiação UV permitindo uma boa penetração da luz. A placa de vidro foi revestida homogeneamente, num lado apenas, com o fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$, através de uma técnica simples de *spray*, possibilitando uma iluminação uniforme sobre a superfície do catalisador. A eficiência do sistema foi avaliada em função de diferentes parâmetros do processo, incluindo

a massa de catalisador depositada na placa de vidro, caudal total de alimentação, a concentração de *n*-decano na corrente de entrada, a irradiância UV e a estabilidade e reutilização do catalisador.

1.3 Organização da Tese

A dissertação divide-se em quatro capítulos, designadamente, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Discussão de Resultados e Conclusões.

O Estado da Arte expõe as tecnologias convencionais de tratamento de ar, os POAs, o potencial da fotocatalise heterogénea e as suas limitações e aplicações, os reatores intervenientes neste tipo de processo, o dióxido de titânio e as suas aplicações, os fatores que afetam este processo e os métodos que aumentam a sua fotoatividade.

O capítulo dos materiais e métodos aborda os materiais e metodologias utilizados na elaboração do trabalho. O capítulo dos resultados e discussão avalia o efeito da massa de catalisador, concentração de *n*-decano na corrente de alimentação, caudal total e irradiância na velocidade da reação fotocatalítica. Neste capítulo também é avaliada a estabilidade e reutilização do fotocatalisador.

No capítulo, relativo às Conclusões, são citados os principais resultados obtidos neste trabalho.

2 Estado da Arte

2.1 Tecnologias convencionais de tratamento do ar

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, levando à necessidade de desenvolver tecnologias de tratamento que garantam o bem-estar das pessoas.

Os filtros de carvão ativado, purificadores iónicos e geradores de ozono são as tecnologias mais utilizadas no tratamento de correntes gasosas [14].

Os adsorventes, como por exemplo, os filtros de carvão ativado, não conseguem degradar os compostos, ocorrendo apenas uma mudança de fase, o que lhes limita a eficiência: não conseguem destruir os contaminantes e há uma elevada probabilidade de regressarem ao meio ambiente através da limpeza ou descarte inadequado do filtro [5].

Os purificadores iónicos permitem a ionização das partículas, sendo estas atraídas pelas placas ou outros mecanismos de colecta contidos nas paredes laterais do precipitador (precipitação eletrostática) [18]. No entanto, esta deposição nas superfícies servirá de nutrientes para bactérias e bolores que ainda são capazes de produzir COVs, que serão libertados para o ambiente [5].

Os geradores de ozono oxidam os contaminantes através de O_3 , no entanto a utilização deste composto poderá ter consequências ainda mais graves para o ambiente, visto que poderá tornar-se nocivo [19]. Estudos anteriores demonstram que os níveis de ozono neste processo não eliminam efetivamente os COVs presentes no meio [20, 21].

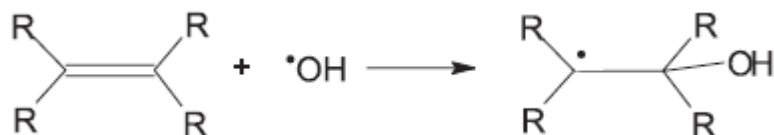
Posto isto, têm sido desenvolvidos novos processos de descontaminação ambiental mais sustentáveis a longo prazo, sendo estes designados por “Processos de Oxidação Avançada” (POAs). A fotocatalise heterogénea é um POA que tem atraído grande interesse por parte de diversos grupos de investigação devido à sua elevada eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes [2].

2.2 Processos de Oxidação Avançada (POAs)

Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilo (OH^\bullet), agente com elevado poder de oxidação e reatividade ($E^0=2,8\text{ V}$), que reagem com um elevado número de classes de compostos orgânicos com pouca ou nenhuma seletividade, degradando-os em compostos inócuos como o CO_2 e água [2]. Os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, haletos, fenóis, éteres e cetonas são exemplos de compostos orgânicos que podem ser oxidados por esses

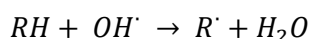
radicais. Nos seguintes parágrafos são apresentados alguns mecanismos de oxidação de compostos orgânicos usando radicais hidroxilo [22]:

Adição eletrofílica: ocorre em compostos com ligação π (hidrocarbonetos insaturados e aromáticos), como ilustrado na Equação 1 [22].

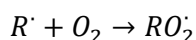


Equação 1

Abstração de átomos de hidrogénio: formação de radicais orgânicos (Equação 2); quando adicionado O_2 dá origem a radicais peróxidos (Equação 3), iniciando uma reação em cadeia que poderá degradar completamente moléculas orgânicas a CO_2 e água. Este mecanismo ocorre preferencialmente em hidrocarbonetos alifáticos [22].

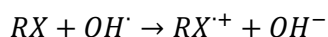


Equação 2



Equação 3

Transferência eletrónica: formação de radicais orgânicos (Equação 4); ocorre no caso dos mecanismos anteriores não serem favorecidos [22].



Equação 4

A formação de radicais hidroxilo pode ser realizada através de vários métodos, como a fotólise do H_2O_2 assistida por radiação UVC [23], os processos de Fenton e foto-Fenton [22], e a fotocatalise heterogénea utilizando o TiO_2 como catalisador [2].

2.2.1 Fotocatálise Heterogénea

A fotocatalise heterogénea é um processo de oxidação avançada que tem sido amplamente estudada na degradação dos COVs. As principais vantagens do processo são o seu baixo consumo de energia, custo reduzido, possibilidade de ser realizado a temperatura ambiente e de instalação fácil [24]. O processo utiliza a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) através de radiação UV (solar ou artificial).

O semiconductor é caracterizado por uma banda de valência (BV), região de mais baixa energia, e uma banda de condução (BC), região de mais alta energia, sendo que a diferença entre estas se designa de hiato (gradiente) energético ou “*bandgap*”. Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é ilustrada na Figura 1 [2]. O semiconductor absorve os fótons com energia suficiente para excitar um electrão de BV para a sua BC (*bandgap* = 3,2 eV para o TiO₂-P25). Quando existe essa transição, gera-se na banda de valência uma lacuna positiva (h⁺) e a ocorrência de um electrão livre (e⁻) na BC, formando assim um par electrão-lacuna (e⁻/h⁺) [25] (Equação 5). A reação é espontânea e termodinamicamente favorável ($\Delta G < 0$) [26]. Os pares e⁻/h⁺ podem sofrer: a) recombinação (no centro ou na superfície da partícula do semiconductor), dissipando energia sob a forma de calor (Equação 6); b) migração para a superfície, havendo reação entre o electrão e o oxigénio presente, o que provoca a formação do anião superóxido (Equação 7), enquanto que a lacuna (h⁺) reage com as moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor formando radicais OH[•] (Equações 8 e 9) [26]. A Equação 10 representa a degradação e mineralização do poluente orgânico [26].

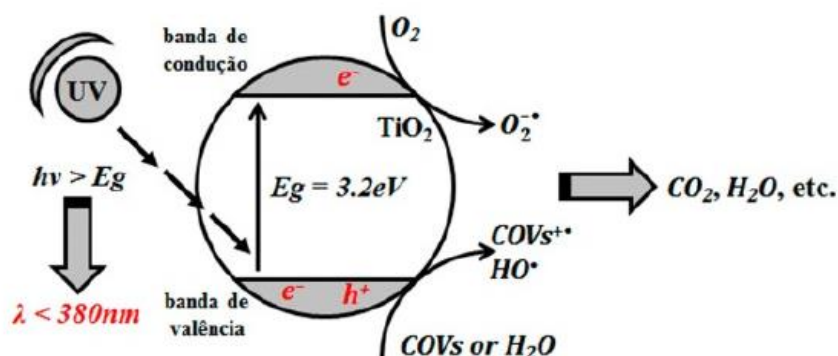


Figura 1 - Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogénea [15].



No processo fotocatalítico as espécies oxidantes em predominância são os radicais hidroxilo e os superóxidos. No entanto, existem outras espécies que podem ser geradas a partir do anião superóxido, como o peróxido de hidrogénio que, através da radiação UVC, conduz à formação de radicais hidroxilo, como se pode verificar nas equações que se seguem (Equações 11-13) [27].



A possibilidade de substituição da luz artificial por luz solar para ativação do semicondutor é um dos aspetos mais aliciantes da fotocatalise heterogénea [28]. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível, na presença de um semicondutor iluminado com luz solar, a degradação parcial e completa de alguns poluentes orgânicos, como o fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas e corantes [29-33].

2.2.2 Fotocatalisadores

Uma grande variedade de semicondutores, como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 , agem como catalisador nos processos de oxidação-redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrónica. No entanto, a fotoatividade e fotoestabilização nem sempre é satisfeita; o CdS , que absorve radiação até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, formando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando o uso do mesmo para processos de descontaminação [2]. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais utilizado pelas características vantajosas que apresenta: fotoatividade e estabilidade, inocuidade e baixo custo quando comparado com outros semicondutores. O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita [25]. O dióxido de titânio fabricado pela Degussa, designado por TiO_2 -P25 (80% anatase e 20% rutilo) é o mais utilizado na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes [34], devido à complexa microestrutura cristalina que, como referido por Bickley e co-autores [35], promove uma melhor separação de cargas e inibe o fenómeno de recombinação eletrónica [2]. Este semicondutor apresenta uma energia de “*band gap*” de 3,2 eV, o que corresponde à absorção de fótons na zona do UV (<380 nm). A recombinação do par e^-/h^+ é o fator limitante no rendimento fotocatalítico do material. Para além disso, o facto de o TiO_2 não ser ativado pela luz visível (somente UV) impossibilita o uso de todo o potencial fotocatalítico da luz solar. No entanto, têm sido desenvolvidas algumas técnicas no sentido de eliminar estas limitações,

permitindo a ativação do catalisador com luz visível e reduzindo o fenómeno de recombinação [36].

2.2.3 Limitações do processo fotocatalítico

O interesse no uso da fotocatalise heterogénea reside no facto de utilizarmos a luz solar para ativação do semiconductor. Este processo apresenta, no entanto, sérios inconvenientes, como a rápida recombinação das cargas fotoinduzidas e a baixa eficiência sob luz solar [37]. O elevado gradiente energético do TiO_2 , 3,2 eV, requer a absorção de radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm, o que corresponde a aproximadamente 5% do espectro solar, tal como é ilustrado na Figura 2 [24].

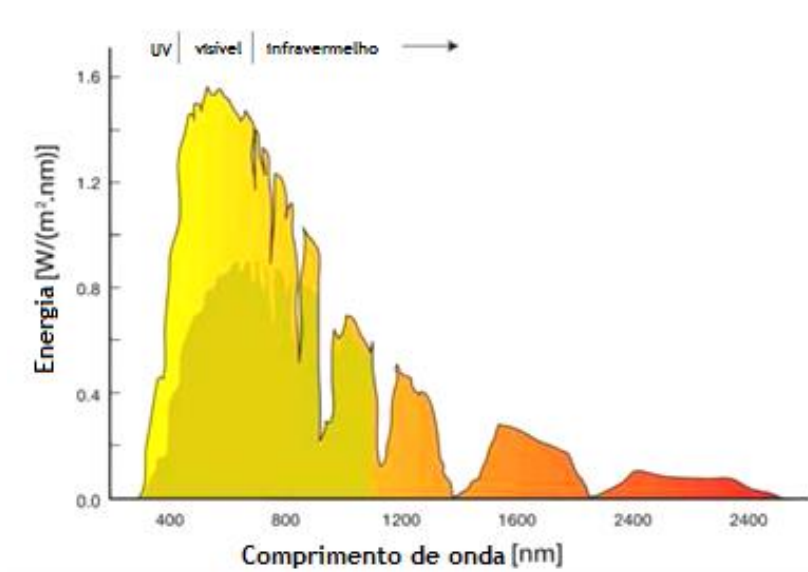


Figura 2 - Espectro solar [37].

Apesar do TiO_2 ser considerado um semiconductor com grande atividade fotocatalítica, a recombinação do par e^-/h^+ é o principal fator limitante da eficiência total do processo [38]. Os pares eletrão/lacuna gerados durante a fotocatalise apresentam um tempo de recombinação na ordem dos 10^{-9} segundos, enquanto que o tempo de interação química do TiO_2 com os poluentes adsorvidos é de 10^{-8} a 10^{-3} segundos. A diferença entre estes tempos limita a eficiência fotocatalítica [39]. Diferentes técnicas têm vindo a ser desenvolvidas para minimizar a recombinação electrónica, tais como dopar o semiconductor com outros materiais.

Diferentes tipos de fotoreatores têm sido utilizados para promover as reações fotocatalíticas [40]: reatores anulares, reatores de imersão, reatores tubulares e reatores de fibra ótica. A eficiência fotocatalítica pode ser avaliada através do rendimento quântico e eficiência fotónica [40, 41]. As principais limitações da fotocatalise heterogénea consistem em [42]:

1. Iluminação ineficiente (limitações à transferência de fótons)

Em muitos fotoreatores, a luz atravessa o meio reacional na fase líquida ou gasosa contendo os contaminantes, reagentes e outras espécies, bem como a parede do fotoreator e as superfícies dos suportes onde se encontra depositado os filmes de catalisador (no caso de fotocatalise heterogénea com o catalisador imobilizado). Parte dessa luz emitida pode ser inicialmente absorvida por estes componentes antes de atingir o catalisador. Para além disso é difícil conseguir uma irradiação uniforme sobre a superfície do catalisador. Esta uniformidade é fundamental, visto ser necessário um nível de energia mínimo para ativar o catalisador [42].

2. Contacto limitado entre o catalisador ativado e os reagentes/contaminantes (limitações à transferência de massa)

Após a ativação do catalisador com luz incidente, o contacto entre o catalisador e os reagentes/contaminantes no fluído deve ser maximizado. Para além disso, a remoção dos subprodutos de reação formados da superfície do catalisador também deve ser maximizada. A transferência de massa está associada ao grau de mistura dentro do fotoreator, o qual pode ser maximizada através do uso de reatores de disco giratório, misturadores estáticos e micro-reatores [42].

2.2.4 Fatores que afetam o processo fotocatalítico

- Concentração do contaminante orgânico

Em processos fotocatalíticos, a degradação ou a mineralização diminui com o aumento da concentração inicial dos contaminantes orgânicos. A reação fotocatalítica ocorre na superfície do catalisador, logo para uma determinada concentração de contaminantes, ocorre a saturação da superfície do catalisador, podendo impedir o contato dos reagentes com os sítios ativos do semicondutor e eventualmente bloquear a iluminação da sua superfície [41].

- Caudal

No tratamento de correntes gasosas, um aumento no caudal de alimentação promove um maior grau de mistura dentro do reator, promovendo um melhor contato entre os reagentes/contaminantes com a superfície do catalisador, melhorando o desempenho do reator, principalmente quando o catalisador se encontra imobilizado sobre a superfície de um suporte. Por outro lado, um aumento no caudal de alimentação traduz-se numa diminuição do tempo de residência e num aumento da carga orgânica, diminuindo a taxa de conversão dos contaminantes.

- Intensidade de radiação

Um parâmetro importante no *design* do reator consiste no tipo e intensidade de radiação a utilizar. Tem sido demonstrado que acima de um determinado fluxo de fotões UV, a velocidade da reação deixa de ser proporcional à intensidade $r = f(I^{1.0})$ e passa a ser proporcional à raiz quadrada desta grandeza $r = f(I^{0.5})$. Alguns autores atribuíram esta transição ao excesso de electrões (e^-), lacunas (h^+) ou radicais hidroxilo (OH^\cdot) [43, 44] (Figura 3).

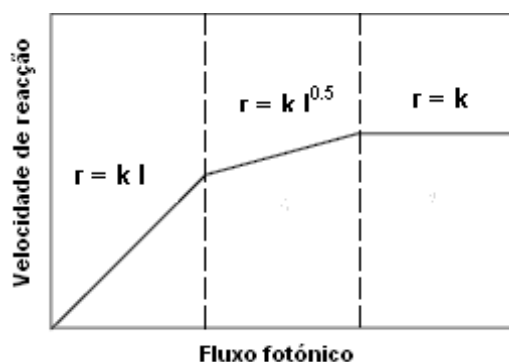


Figura 3 - Variação da velocidade de reação com o fluxo fotónico [44].

Sendo assim, o uso óptimo da radiação, corresponde à região onde existe uma proporcionalidade direta entre a velocidade de reação e a intensidade de radiação. Para valores superiores de intensidade de radiação, a velocidade é independente do fluxo de fotões. Nesta situação, a reação de fotocatalise depende apenas dos fenómenos de transferência de massa. Este comportamento pode ser devido a diferentes causas, como por exemplo a falta de aceitador de electrões (ex. O_2), ou moléculas orgânicas na proximidade da superfície do catalisador e/ou excesso de produtos que ocupam os centros ativos do catalisador, etc. Este fenómeno aparece mais frequentemente quando se trabalha com catalisadores suportados, e/ou a baixas velocidades de agitação, o que implica um menor contacto da superfície do catalisador com os poluentes orgânicos e uma menor dispersão dos produtos resultantes da oxidação da proximidade do catalisador [45].

- Dose de catalisador

Nos processos fotocatalíticos, a velocidade da reação é proporcional à massa de catalisador. No entanto, dependendo do mecanismo de radiação (iluminação frontal ou posterior), a velocidade da reação mantém-se constante ou diminui com o aumento da massa de catalisador (ou espessura do filme de catalisador), respetivamente. Esse limite corresponde à quantidade máxima de TiO_2 na qual todas as partículas se encontram irradiadas pela luz. De forma a evitar

o excesso de catalisador e, também, garantir uma total absorção de fótons eficientes, determina-se a dose de catalisador ótima para cada aplicação fotocatalítica [41].

- Efeito da temperatura

A fotocatalise heterogénea não necessita de energia adicional para aquecimento, pois é operada a temperatura ambiente e ativada por fótons. Sendo assim, a temperatura não é considerada um fator com grande influência no processo [41]. Para temperaturas entre 20 a 80 °C, a velocidade de degradação é independente da temperatura, pois a energia de adsorção é relativamente baixa neste intervalo [46].

2.3 Reatores Fotocatalíticos

O paradigma na Engenharia Química tem mudado ao longo das últimas décadas com o crescente interesse nos processos industriais para o desenvolvimento de novos produtos de valor acrescentado, tais como as nanopartículas e materiais. Reduzindo a quantidade de amostra, o tempo do processo, a pegada energética e os custos globais e, por outro lado, aumentando o rendimento das reações e a segurança através do uso de pequenas quantidades, conduziram ao uso de micro-fluidos [47, 48]. Tais vantagens só são possíveis devido ao aumento de transferência de massa e calor [49]. Por outro lado, devido ao tamanho reduzido dos reatores, problemas adicionais relativos ao micro-bombeamento têm de ser ultrapassados.

Diferentes tipos de micro-reatores foram desenvolvidos e podem ser agrupados em duas famílias: convectivo e distributivo. O primeiro está relacionado com reatores onde o processo de mistura é induzido por complexos vórtices provocados por forças centrífugas quando o escoamento é curvilíneo. O segundo relaciona-se com reatores baseados na distribuição de fluxo e recombinação [50, 51].

O *design* do reator fotocatalítico é um fator importante no que se refere ao desempenho fotocatalítico, na medida em que é possível intensificar a eficiência de iluminação e o contacto entre os catalisadores ativados e os reagentes/poluentes. Avanços recentes no que toca ao transporte de luz para a superfície do catalisador, sendo esta a primeira parte do processo fotocatalítico, têm sido associados à introdução de fibras óticas [52], iluminação em microescala [53] e nanoescala [54].

Embora as questões relacionadas com as limitações de transferência de massa sejam de menor importância na fase gasosa do que na fase líquida, o contacto entre o catalisador ativado imobilizado num suporte e as moléculas de poluente/reagente e a remoção de subprodutos de reação, renovando os sítios catalíticos, deve ser maximizada. A fim de superar tais limitações de transferência de massa, vários tipos de reatores têm sido propostos para intensificar o processo. Na fase gasosa, o fotoreator monolítico apresenta uma elevada área de superfície de

catalisador por volume de reator favorecendo o contato entre os reagentes e o catalisador. A maior desvantagem é a baixa eficiência da luz ao longo do comprimento dos canais da estrutura monolítica [55]. Por outro lado, os micro-reatores foram recentemente investigados mais profundamente de modo a promover reações fotoquímicas e fotocatalíticas, devido à sua elevada superfície catalítica iluminada por unidade de volume do reator [56, 57]. Para além disso, devido ao tamanho reduzido do canal, os micro-reatores contêm elevadas áreas interfaciais específicas, menor distância de difusão molecular, maximizando o contacto do poluente/reagentes/catalisador e permitindo uma irradiação uniforme sobre a superfície do catalisador e através de toda a profundidade do reator [58, 59].

- Reator NETmix

O NETmix trata-se de um reator desenvolvido no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e que apresenta-se como um novo misturador estático com câmaras de mistura interconectadas por canais de transporte. Cada célula unitária apresenta uma câmara, dois canais de entrada e dois de saída com ângulos de 45° e as inúmeras células interligadas entre si forma uma rede de câmaras bidimensional, como ilustrado na Figura 4 [60].

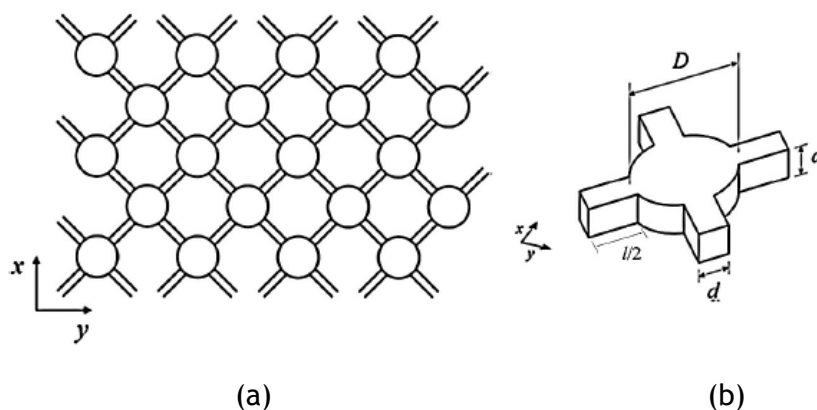


Figura 4 - (a) representação da rede de células do NETmix; (b) célula unitária [60].

A transferência de massa no reator é bastante eficiente, originando uma elevada interação entre as espécies no seu interior [61]. A geometria do NETmix faz com que haja uma grande superfície de contato entre os reagentes e as paredes do reator (Figura 5). As restantes características deste tipo de reator são a facilidade de implementar diferentes sistemas de injeção, a capacidade de controlo do tempo de residência dos reagentes no seu interior e o ajuste da intensidade e proporção de mistura [60].

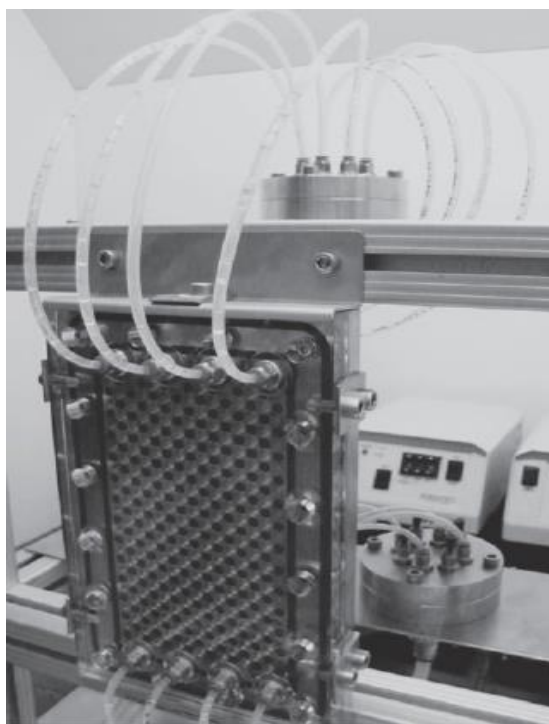


Figura 5 - Protótipo de um reator NETmix (FEUP - Universidade do Porto) [60].

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

As nanopartículas de TiO₂-P25 (tamanho médio de partícula de 30 nm, área de superfície específica de 55 m² g⁻¹ e uma energia de *band-gap* entre 3,00 e 3,15 eV) foram fornecidas pela Evonik, e utilizadas sem qualquer modificação adicional ou purificação. Água desionizada e *n*-decano (Merck, grau de pureza ≥ 94%) foram usados para a geração das correntes gasosas húmidas e contaminadas. Hélio N50, azoto N50, ar sintético N50 (O₂: 20 ± 1%; H₂O: <3 ppm; C_nH_m: <0,1 ppm; CO₂: <1 ppm; CO: <1 ppm) foram adquiridos à Air Liquide.

Neste trabalho será estudada a degradação fotocatalítica de um COV denominado por *n*-decano, um composto de cadeia com dez carbonos de fórmula molecular C₁₀H₂₂. O *n*-decano utilizado neste trabalho foi volatilizado borbulhando uma corrente de ar seco no interior de um recipiente contendo o composto no estado líquido.

3.2 Suspensão de catalisador, TiO₂-P25

A suspensão de 4% em massa de catalisador foi preparada adicionando 20 g de TiO₂-P25 a 500 mL de água ultra-pura. Posteriormente, acrescentou-se 5 gotas do surfactante Triton à suspensão e agitou-se magneticamente por 30 minutos seguido de sonicação por mais 30 minutos.

3.3 Preparação da placa de vidro de borosilicato

A placa de vidro de borosilicato foi utilizada como suporte para a deposição do catalisador, a qual possui as seguintes dimensões: 150 x 90 x 4 mm. Inicialmente, a placa de vidro foi lavada com água destilada e detergente e colocada em banho de ultra-sons durante 30 minutos. Seguidamente foi enxaguada com água destilada e água desionizada. Posteriormente, a placa foi colocada novamente em banho de ultra-sons com água desionizada durante 20 minutos. Finalmente, a placa foi seca na estufa a 50°C durante 30 minutos. Esta limpeza permite eliminar qualquer resíduo de gordura existente na superfície, o que comprometeria a aderência das partículas de catalisador.

A placa de vidro, após o procedimento de limpeza, foi pré-tratada com uma solução de ácido fluorídrico (HF) de 1,0 M durante 2 horas para assegurar uma boa fixação de TiO₂-P25 na superfície. Posteriormente, a placa foi enxaguada com água desionizada e colocada na mufla a 550°C durante 60 minutos. Após arrefecimento, a massa da placa de vidro pré-tratada com ácido fluorídrico foi pesada.

3.4 Método de deposição de TiO₂-P25 na placa de vidro

Apenas um dos lados da placa de vidro foi usada como suporte para a deposição do catalisador. A suspensão de TiO₂-P25 (4% em massa) foi aplicada no vidro, de forma homogénea, através do método *spray*, estando o vidro sob uma placa de aquecimento a aproximadamente 75°C (Figura 6). Este processo foi repetido até que a massa requerida de catalisador aderida ao vidro fosse alcançada. Seguidamente, a placa foi colocada na mufla a 550°C durante 120 minutos e, posteriormente arrefecida no interior da mesma até à temperatura ambiente. Finalmente a placa de vidro com um filme fino de TiO₂-P25 foi pesada, de forma a determinar a massa de TiO₂-P25 depositada na superfície da placa de vidro.

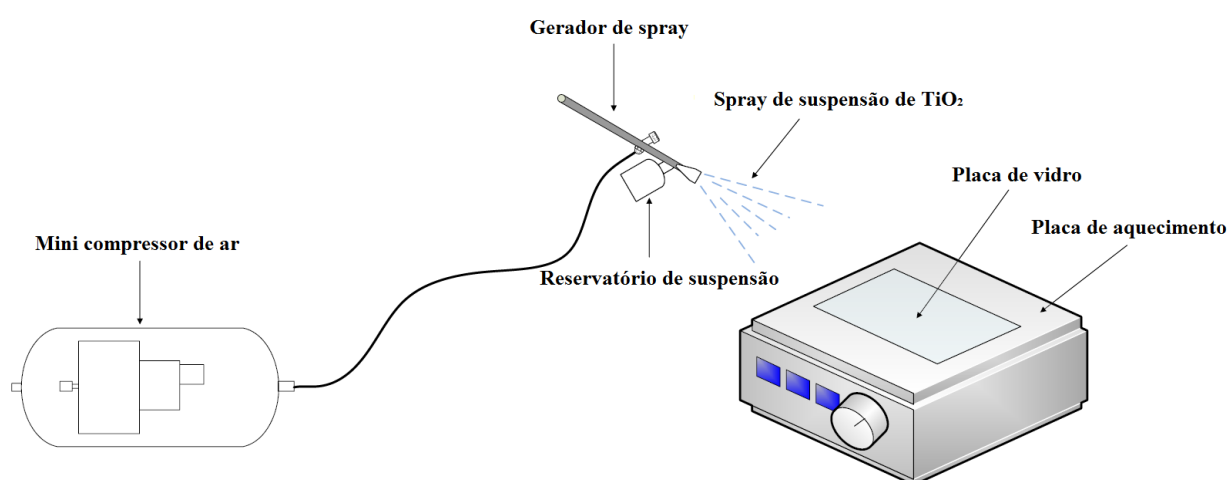


Figura 6 - Esquema do método de deposição de TiO₂ na placa de vidro.

3.5 Instalação experimental

A instalação experimental, representada na Figura 7 e em detalhe na Figura 8, é constituída por três unidades principais: (a) unidade de geração da corrente de alimentação, responsável por gerar e controlar o fluxo de ar húmido, seco e fluxo de ar contaminado com *n*-decano; (b) o fotoreator, inserido no interior de um simulador solar (atlas, modelo Suntest XLS+), equipado com uma lâmpada de Xenon 1700 W, um filtro solar e filtro de infravermelhos, que simula o espectro solar ($300 < \lambda < 800$ nm); e (c) sistema analítico de cromatografia gasosa, usado para determinar a concentração de *n*-decano na corrente de entrada e de saída, $C_{\text{dec,entrada}}$ e $C_{\text{dec,saída}}$ respetivamente.



Figura 7 - Fotografia da instalação experimental (FEUP).

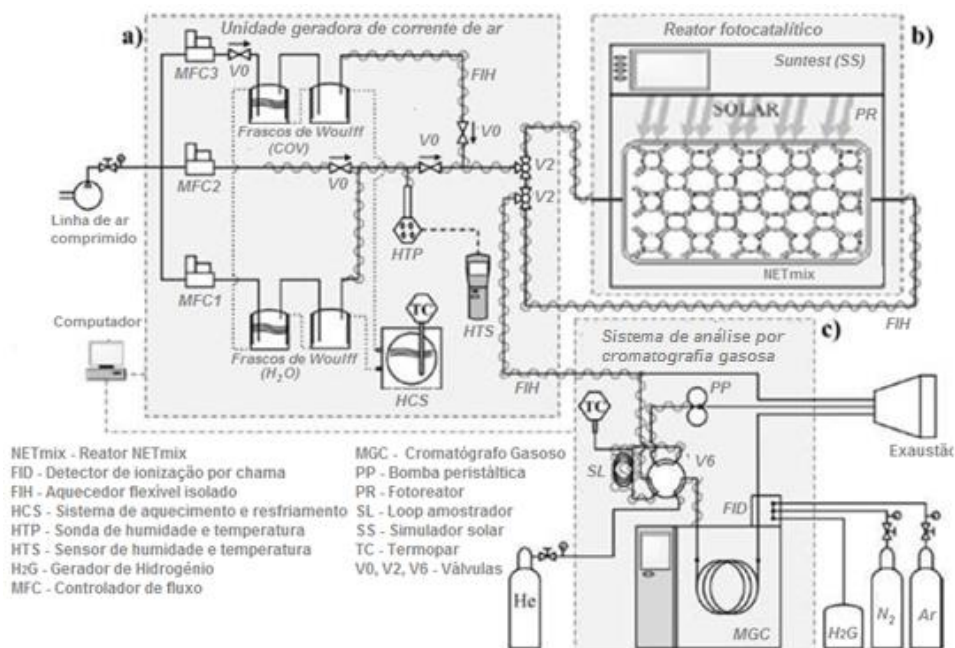


Figura 8 - Representação esquemática da unidade experimental usada para o estudo de descontaminação de correntes gasosas contaminadas com *n*-decano. (a) unidade geradora de correntes de ar contendo *n*-decano e vapor de água; (b) fotoreator NETmix posicionado no interior do simulador solar; (c) sistema de análise por Cromatografia Gasosa [62].

3.5.1 Unidade de geração da corrente gasosa

O gerador da corrente de alimentação é composto por três controladores de caudais (MFC, EL-FLOW, Bronkhorst High-Tech BV), que permitem gerar as correntes de ar húmido, seco e contaminado, através do borbulhamento dos frascos de *Woulff* (Normax, Lda.) contendo *n*-decano e água desionizada. O teor de vapor (humidade) e concentração do *n*-decano foram fixados como resultado de um controlo dos caudais e com a possibilidade de “diluições” a partir de uma corrente de ar seco. Note-se que, a temperatura dos frascos *Woulff* foi mantida constante a 8°C por meio de um banho termostático (GD100 R2, Grant Instruments).

3.5.2 Micro-meso fotoreator

O fotoreator utilizado neste trabalho (Figura 9) consiste em: i) uma placa de acrílico onde está gravada uma rede de câmaras cilíndricas interligadas por canais de transporte retangulares, originando uma rede bidimensional; ii) uma placa de vidro de borosilicato (*cut-off* a 280 nm, espessura de 4 mm) com uma área iluminada de 103 cm², permitindo a penetração da radiação UVA-Visível no meio reacional. A placa de borosilicato está revestida com um filme fino de TiO₂-P25, apenas no lado em que está em contato direto com a corrente gasosa que circula nos canais e câmaras impressas sobre a placa de acrílico; iii) placa de acrílico superior, na qual existe uma janela que permite a incidência direta da radiação UV sobre a placa de borosilicato. A vedação entre as placas é feita através de compressão mecânica e O-rings. O reator tem oito pontos de entrada onde é realizada a injeção (4 na placa de acrílico superior e 4 na placa de acrílico inferior), de modo a permitir a correta distribuição da corrente de entrada através da rede de câmaras. O reator também possui 8 saídas colocadas na extremidade da rede. Dois distribuidores de aço inoxidável, com uma entrada e 8 pontos de saída, são utilizados para conectar a corrente de entrada ao fotoreator e na saída da rede para o sistema analítico de cromatografia gasosa. Todas as tubagens e ligações são feitas a partir de materiais inertes (teflon e aço inoxidável). As dimensões das tubagens desde o distribuidor de aço inoxidável até ao reator são iguais, de maneira a garantir o mesmo caudal em cada ponto de injeção de entrada. A Tabela 1 apresenta as características geométricas do reator.

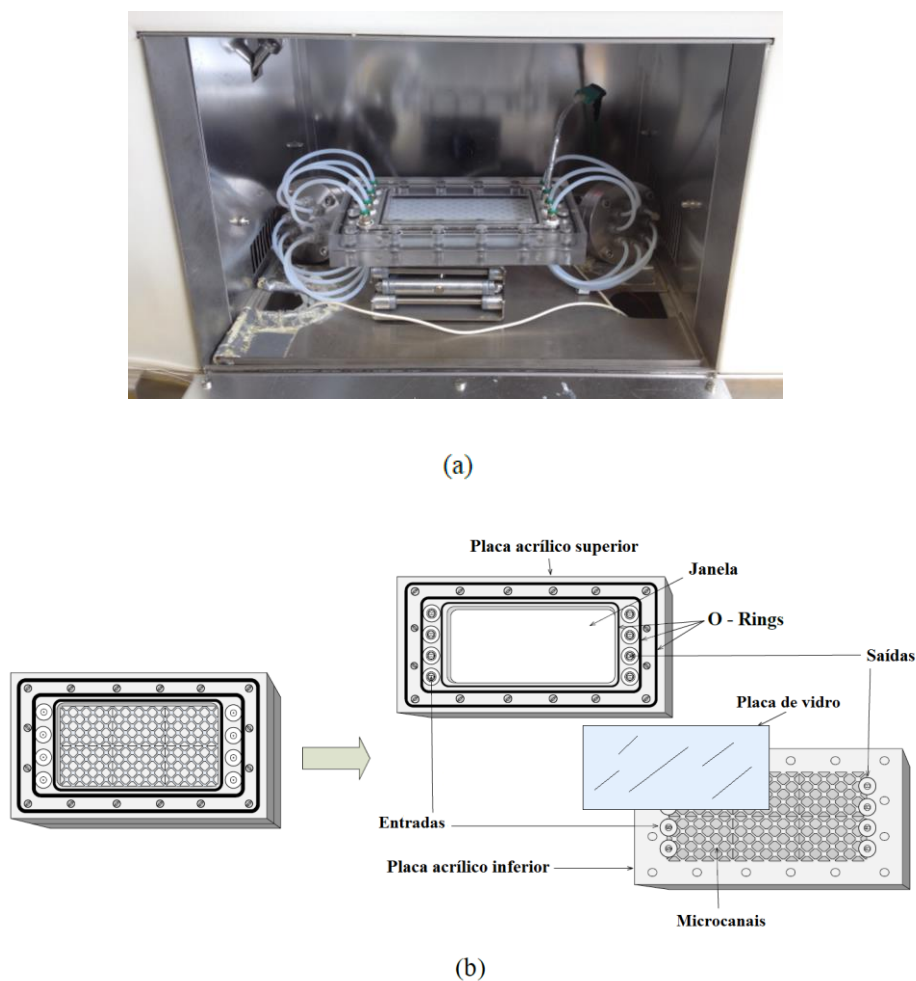


Figura 9 - (a) fotografia do fotoreator posicionado no interior do simulador solar e (b) esquema representativo das partes constituintes do fotoreator.

Tabela 1 - Características geométricas do fotoreator usado.

Fotoreator	
Janela	
Comprimento (mm)	136,0
Largura (mm)	76,0
Câmaras	
Diâmetro (mm)	6,5
Canais	
Comprimento (mm)	2,0
Largura (mm)	1,0
Espessura da placa de vidro (mm)	4,0
Profundidade geométrica* (mm)	3,0
Volume total* (cm^3)	23,0

*Valores obtidos a partir de Fonte et al. [60].

3.5.3 Sistema analítico de cromatografia gasosa

As correntes gasosas de entrada e de saída ($C_{dec,entrada}$ e $C_{dec,saída}$, respectivamente) do NETmix foram analisadas em termos da concentração de *n*-decano no sistema analítico de cromatografia em fase gasosa (MGC, Dani Instruments SpA) com uma coluna de sílica capilar (Volcol - Lcc = 20 m; $d_{i,cc}$ = 0,18 mm; $d_{f,cc}$ = 1,00 μ m; Supelco, Sigm-Aldrich Co. LLC.) e equipado com um detetor de ionização de chama - FID. O hélio foi usado como gás de arraste, com um caudal de 2,0 mL min⁻¹; o intervalo de temperatura do forno foi de 323-433 K, com uma taxa de aquecimento de 20 K min⁻¹. Uma bomba peristáltica (313F, Watson-Marlow, Wilmington, EUA) foi utilizada para garantir que o *loop* de injeção seja totalmente preenchido pela corrente de ar. O volume de injeção foi de 403 μ L (volume do *loop*).

A concentração de CO₂ nas correntes gasosas de entrada e de saída foram medidas através do uso de um medidor de qualidade do ar IAQ-Calculator™ 7545 (TSI, Inc.).

3.6 Procedimento experimental utilizado nas reações fotocatalíticas

Antes de cada ensaio, a placa de vidro de borosilicato do NETmix foi submetida a todos os processos referidos em 3.3 e 3.4, sendo recoberta com a quantidade pré-determinada de TiO₂-P25. Antes de iniciar a reação, o reator era posicionado no interior do simulador solar e coberto com uma folha de alumínio, com a finalidade de impedir a penetração da radiação UV no NETmix. O SUNTEST era ligado e a irradiância era ajustada de acordo com o valor pretendido. O sistema era então continuamente alimentado com uma corrente gasosa sob as condições de caudais necessárias para que a concentração inicial de *n*-decano, humidade relativa (HR) e caudal total se encontrassem estáveis nas condições desejadas e, desse modo, várias amostras da corrente de saída foram analisadas para verificar a estabilidade da composição de alimentação. Após a estabilização da corrente de alimentação, a cobertura do reator era retirada e dava-se início à reação. Sob condição de irradiância constante e igual a 38,4 W m⁻², a eficiência de degradação do *n*-decano foi determinada sob diferentes condições operacionais: quantidade de catalisador, $mTiO_2$ utilizado (25 a 100 mg), concentração de *n*-decano na corrente de entrada, $C_{dec,entrada}$ ($3,19 \times 10^{-3}$ a $9,72 \times 10^{-3}$ mol m⁻³), caudal total, Q_{total} (70 a 330 cm³ min⁻¹), medido a 298 K e 1 bar. A humidade relativa foi mantida em aproximadamente 30% para todos os ensaios. Posteriormente, o efeito da irradiância foi avaliada no intervalo de 16,7 a 44,7 W m⁻².

A velocidade da reação, r (μ mol min⁻¹), conversão (%) e mineralização (%) foram calculados através das Equações 14-16.

$$r = (C_{dec,entrada} - C_{dec,saída}) \times Q_{total} \quad \text{Equação 14}$$

$$\text{Conversão} = \left(1 - \frac{C_{dec,saída}}{C_{dec,entrada}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

$$\text{Mineralização} = \left(\frac{C_{CO_2,saída}}{C_{dec,entrada}} \times \frac{1}{n}\right) \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

onde $C_{CO_2,saída}$ representa a concentração de CO_2 na corrente de saída e n corresponde ao número de carbonos presente na molécula de *n*-decano.

A eficiência fotônica (ξ) foi também determinada para cada ensaio, sob a irradiação de $38,4 \text{ W m}^{-2}$. A eficiência fotônica é definida pela razão entre as moles das moléculas de *n*-decano convertidas e moles de fótons que incidem sobre a janela do NETmix, a um determinado comprimento de onda (Equação 17) [63, 64].

$$\xi(\%) = \frac{r \text{ (mol s}^{-1}\text{)}}{\text{número de fótons incidentes (Einstein s}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad \text{Equação 17}$$

Na Tabela 2 apresenta-se as condições experimentais utilizadas em todas as reações fotocatalíticas de oxidação do *n*-decano.

Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas nas reações fotocatalíticas.

Ensaio	$mTiO_2$ (mg)	$C_{dec,entrada}$ (mol m^{-3})	Q_{total} ($cm^3 \text{ min}^{-1}$)	I_{uv} ($W \text{ m}^{-2}$)	HR (%)
1.1	25	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
1.2	50	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
1.3	75	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
1.4	100	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
2.1	50	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
2.2	50	$6,56 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
2.3	50	$9,72 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
3.1	50	$6,56 \times 10^{-3}$	70	38,4	30
3.2	50	$6,56 \times 10^{-3}$	140	38,4	30
3.3	50	$6,56 \times 10^{-3}$	210	38,4	30
3.4	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	38,4	30
3.5	50	$6,56 \times 10^{-3}$	330	38,4	30
4.1	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	16,7	30
4.1	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	23,5	30
4.2	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	33,5	30
4.2	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	44,7	30
5.1	50	$6,56 \times 10^{-3}$	280	38,4	30
5.2	0	$3,19 \times 10^{-3}$	140	38,4	30

4 Resultados e Discussão

4.1 Fotólise do *n*-decano

A fotólise direta das moléculas de *n*-decano foi desprezável usando luz solar simulada com uma intensidade UV de $38,4 \text{ W m}^{-2}$ (na ausência de catalisador) (condições experimentais apresentadas na Tabela 2, ensaio 5.2).

4.2 Degradação fotocatalítica do *n*-decano

4.2.1 Influência da massa de catalisador

A eficiência da oxidação fotocatalítica (PCO) de *n*-decano foi inicialmente avaliada como função da quantidade de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ suportada na placa de vidro (25, 50, 75 e 100 mg; ensaios 1.1 a 1.4; Tabela 2).

Na Figura 10 verifica-se que existe uma melhoria significativa na velocidade de reação de 0,36 para $0,42 \mu\text{mol min}^{-1}$ com um incremento de massa de 25 para 50 mg, correspondendo a uma eficiência de conversão de *n*-decano de 78 e 95 %, respetivamente ($C_{dec,entrada} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$). Isto deve-se à geração de uma maior quantidade de lacunas e espécies reativas na superfície do catalisador, responsáveis pela oxidação das moléculas do poluente. No entanto, o aumento da massa de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ para 75 e 100 mg não promoveu um aumento significativo na velocidade de reação quando comparado com 50 mg de catalisador. O mesmo ocorreu com a eficiência fotónica que não apresentou acréscimo significativo para quantidades de TiO_2 superiores a 50 mg (Tabela 3). A existência de multicamadas de catalisador na superfície do suporte dificulta a penetração de luz através do leito catalítico e/ou difusão insignificante de moléculas de *n*-decano para as camadas inferiores de catalisador (difusão nos poros do filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$) [65]. Neste trabalho, utilizou-se o mecanismo de iluminação posterior (*back-side-illumination*), no qual a luz incidente e o fluxo da corrente gasosa ocorrem em lados opostos do filme de catalisador. Neste tipo de mecanismo, à medida que a espessura do filme de TiO_2 aumenta, em algum ponto a espessura de penetração da luz será tal que permite que os eletrões e lacuna sejam gerados muito próximos da interface sólido-líquido. Neste ponto, a velocidade de reação fotocatalítica atingirá o seu valor máximo. Um aumento adicional da espessura do filme de TiO_2 (o qual não foi atingido neste trabalho) irá traduzir-se numa diminuição da velocidade da reação fotocatalítica, visto que os portadores de carga são gerados longe da interface líquido-catalisador e consequentemente estão mais suscetíveis à sua recombinação [66, 67]. De maneira a evitar esse efeito, o fotocatalisador pode ser imobilizado nas paredes dos canais e câmaras do micro-meso fotoreator (mecanismo de iluminação frontal: *front-side-illumination*), como referido por vários outros autores [53, 68, 69].

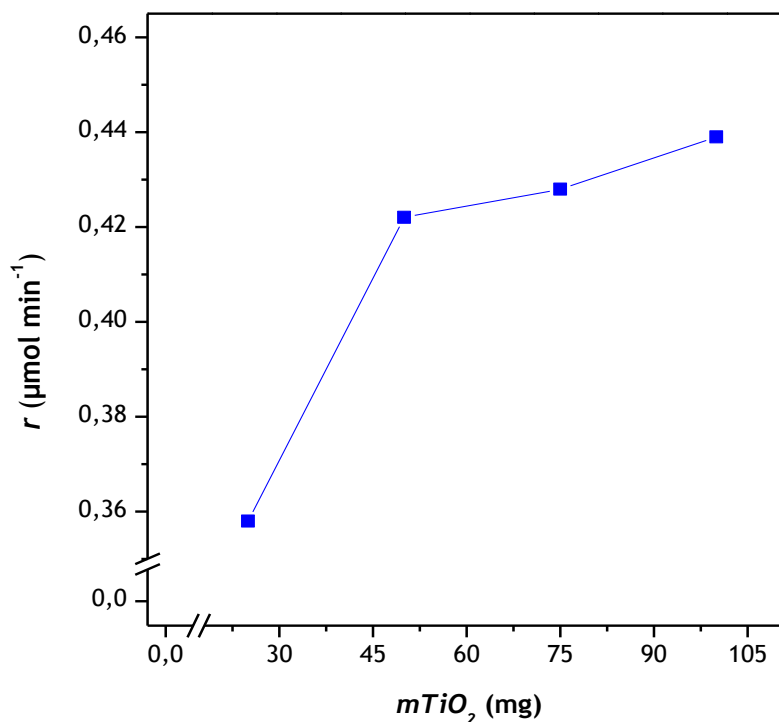


Figura 10 - Influência da massa de TiO_2 sobre a velocidade de reação fotocatalítica do *n*-decano no estado estacionário: $C_{dec,entrada} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.

Tabela 3 - Velocidade da reação e eficiência fotónica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes massas de catalisador.

$mTiO_2$ (mg)	r ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	ξ (%)
25	0.36	0,9
50	0.42	1,1
75	0.43	1,1
100	0.44	1,2

A Figura 11 mostra que a conversão fotocatalítica do *n*-decano aumentou de 78 para 95 % com o acréscimo da massa de catalisador de 25 para 50 mg, e para valores de massa de TiO_2 -P25 superiores a conversão não apresentou um aumento significativo. No entanto, a mineralização aumentou de 82 para 93 % quando a $mTiO_2$ foi alterada de 50 para 75 mg. Observa-se também que a maior razão mineralização/conversão obtida foi para a $mTiO_2$ igual a 75 mg (0,97).

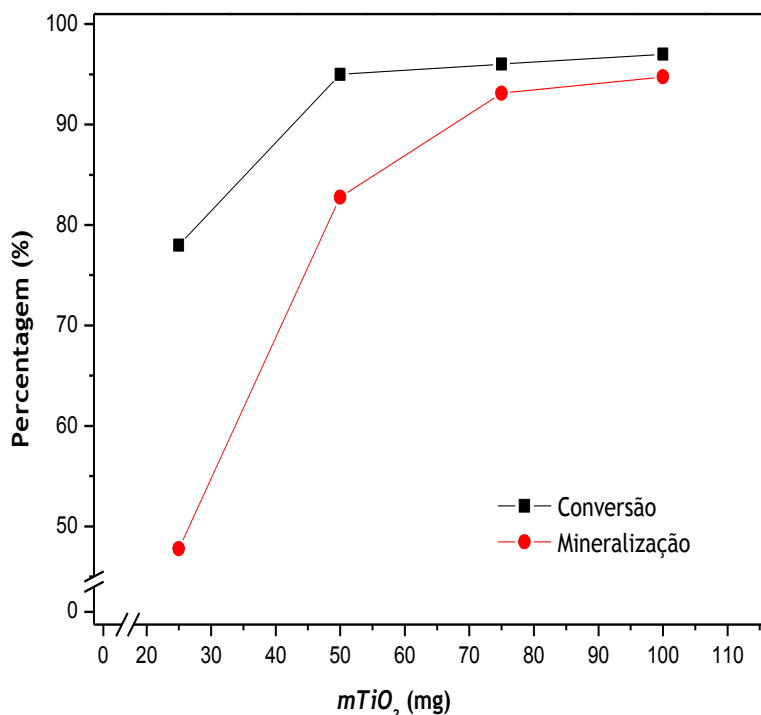


Figura 11 - Influência da massa de catalisador na mineralização e conversão do *n*-decano no estado estacionário: $C_{dec,entrada} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.

4.2.2 Influência da concentração de *n*-decano na corrente de alimentação

A velocidade da reação fotocatalítica, r , foi avaliada em função da concentração de *n*-decano na corrente de entrada, $C_{dec,entrada}$ ($3,19 \times 10^{-3}$ - $9,72 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$), nos ensaios 2.1 a 2.3 (Tabela 2). Na Figura 12 observa-se que a velocidade de reação quase duplica (aumento de 1,65 vezes) quando a concentração de *n*-decano na corrente de alimentação aumenta de $3,19 \times 10^{-3}$ para $6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$. Uma maior concentração de moléculas de *n*-decano na corrente gasosa de alimentação, resulta num incremento da força motriz para a superfície do catalisador, favorecendo a adsorção do *n*-decano na superfície do filme fino de TiO_2 -P25 e consequente reação fotocatalítica. Nesta gama de concentrações de *n*-decano, o fator limitante de reação é o tempo de difusão das moléculas do meio reacional (*bulk*) para a superfície do catalisador. Para concentrações superiores a $6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ o passo limitante da reação é o número de espécies oxidantes geradas na superfície do catalisador, capazes de oxidar as moléculas de *n*-decano. Para além disso, a saturação dos sítios ativos na superfície do fotocatalisador pode ocorrer na presença de concentrações elevadas de *n*-decano, prejudicando a absorção da luz UV, assim como impedindo a difusão de oxigénio e água para a superfície do catalisador [62, 70-73].

A eficiência fotônica aumenta com a concentração de *n*-decano na corrente de entrada, atingindo o valor máximo de 1,8% para $C_{dec,entrada} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ (Tabela 4). Os baixos valores obtidos para a eficiência fotônica permitem concluir que apenas uma pequena fração de fótons incidentes realmente participa na reação fotocatalítica, o que pode estar associado ao fenômeno de “*back-side-illumination*”. Krivec et al. [74] reportaram valores de eficiência fotônica entre 0,10 e 0,38 % para a degradação de cafeína utilizando um micro-reator com TiO_2 anatase imobilizado nas paredes internas dos microcanais (razão superfície-volume de $6780 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) irradiada com UV-LEDs. Serpone (1997) [63] reportou uma eficiência fotônica entre 1,0 a 3,0 % para a degradação de vários substratos orgânicos em solução aquosa usando TiO_2 em suspensão (Degussa P25; 2 g L^{-1} ; pH = 3). No entanto, a comparação direta deve ser evitada tendo em conta as diferentes condições experimentais utilizadas e os diferentes mecanismos de reação para cada composto.

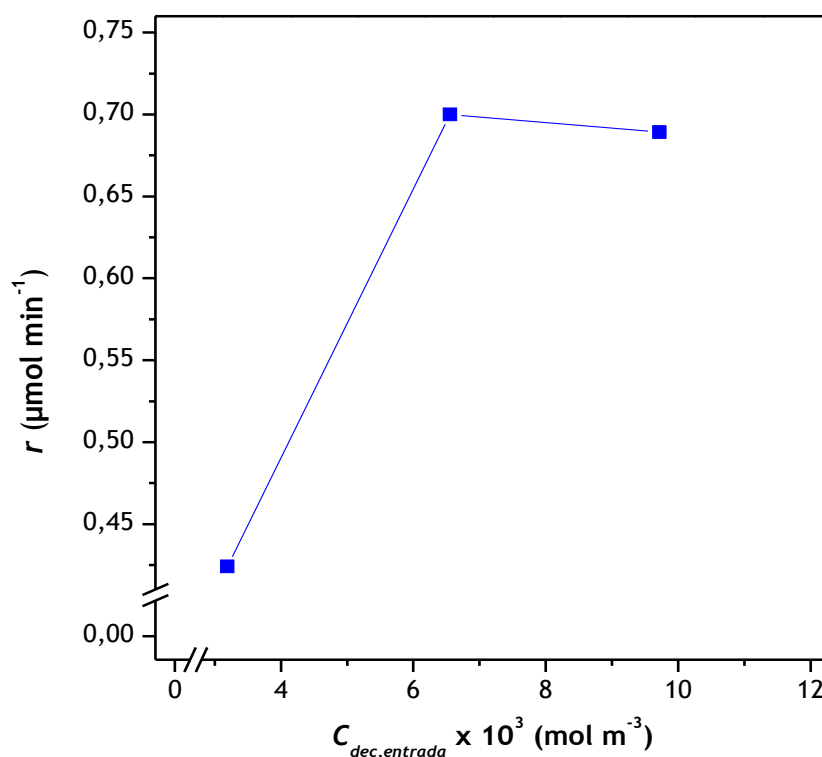


Figura 12 - Influência da concentração de *n*-decano na corrente de entrada sobre a velocidade de reação fotocatalítica no estado estacionário: $m\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$; $Q_{total} = 140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.

Tabela 4 - Velocidade da reação e eficiência fotônica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes concentrações de *n*-decano na corrente de alimentação.

$C_{dec,entrada}$ (mol m ⁻³)	r (μmol min ⁻¹)	ξ (%)
$3,19 \times 10^{-3}$	0.42	1,1
$6,56 \times 10^{-3}$	0.70	1,8
$9,72 \times 10^{-3}$	0.68	1,7

Um aumento na concentração de *n*-decano na corrente de alimentação confere uma maior carga orgânica a ser tratada por unidade de tempo, levando a uma redução na percentagem de mineralização e conversão (Figura 13). A razão mineralização/conversão manteve-se aproximadamente constante, entre 0,87 e 0,84, com o aumento da concentração de *n*-decano no intervalo avaliado. Desta forma, a $C_{dec,entrada} = 6,56 \times 10^{-3}$ mol m⁻³ foi utilizada nos ensaios seguintes, uma vez que apresenta a maior velocidade de reação fotocatalítica.

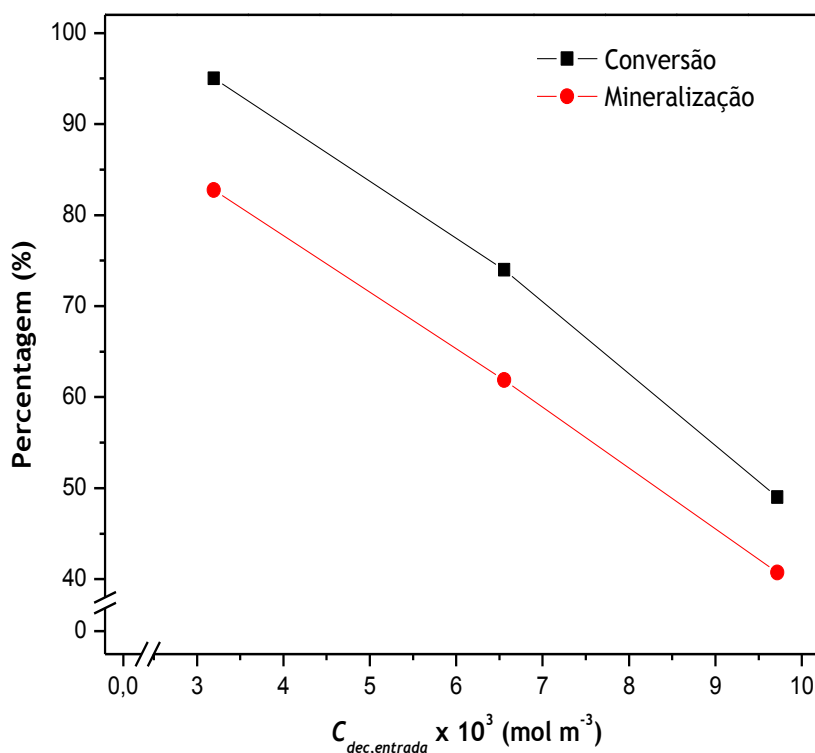


Figura 13 - Influência da concentração de *n*-decano na corrente de alimentação na sua mineralização e conversão no estado estacionário: $mTiO_2 = 50$ mg; $Q_{total} = 140$ cm³ min⁻¹ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4$ W m⁻².

4.2.3 Influência do caudal total

A PCO do *n*-decano também foi avaliada a diferentes caudais de alimentação ($70 - 330 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), com $C_{dec, entrada}$ constante ($6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$), nos ensaios de 3.1 a 3.5 (Tabela 2), resultando em tempos de residência de 19,7 a 4,2 s, respetivamente. A fim de descrever o regime de escoamento para cada caudal, o número de Reynolds foi calculado através das seguintes equações (Equações 18 e 19).

$$Re = \frac{\rho_{ar} D_h v}{\mu_{ar}} \quad \text{Equação 18}$$

$$v = \frac{Q_{total}}{n_{ch} A} \quad \text{Equação 19}$$

Onde ρ_{ar} é a densidade do ar ($1,204 \text{ kg m}^{-3}$), μ_{ar} é a viscosidade do ar ($1,54 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) (valores para 293 K e 1 bar), D_h é o diâmetro hidráulico dos canais do fotoreator (m), v é a velocidade do ar dentro dos canais (m s^{-1}), n_{ch} é o número de canais por cada fila de câmaras e A é a área da secção transversal do canal (m^2). O número de Reynolds para os caudais aplicados varia entre 3,3 e 15,4, indicando um regime laminar para todos os caudais testados.

Em relação à influência do caudal de alimentação na velocidade de reação fotocatalítica, dois fatores devem ser levados em consideração: (a) as limitações de transferência de massa e (b) o tempo de residência dentro do reator [75, 76].

A velocidade de reação aumentou de 0,44 para $1,04 \mu\text{mol min}^{-1}$ com o aumento do caudal total de 70 a $280 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (Figura 14), o que corresponde aos números de Reynolds de 3,3 e 13,0, respetivamente. Devido à geometria interna do fotoreator, um maior Q_{total} aumenta a desordem do fluxo no interior dos canais e câmaras, melhorando o contacto entre o poluente/reagentes e a superfície do catalisador.

A fotodegradação das moléculas do *n*-decano pode ocorrer por dois mecanismos: i) oxidação direta sobre as lacunas fotogeradas na superfície do catalisador (reação heterogénea); ii) reação mediada por radicais, que envolvem espécies reativas, tais como radicais hidroxilo, radicais superóxido e radicais orgânicos gerados na reação [77]. O grau de mistura no interior do fotoreator pode aumentar a transferência de massa na interface, aumentando a mobilidade dos radicais fotogerados da superfície do catalisador para o meio reacional (reação homogénea de radicais) [75]. Por outro lado, favorecendo a difusão dos radicais da superfície do catalisador para a fina camada de gás à volta da partícula, mais radicais podem, subsequentemente, ser gerados de forma contínua. Sob estas circunstâncias, o misturador estático facilita a mudança

de reação heterogénea para homogénea, que apresenta velocidades de reação muito mais elevadas.

No entanto, um aumento adicional no Q_{total} para $330 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ resultou numa redução da velocidade de reação fotocatalítica ($0,90 \mu\text{mol min}^{-1}$) quando comparado com $280 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Isto deve-se a uma maior carga orgânica por unidade de tempo que atinge a superfície do catalisador e tempo de residência insuficiente para ocorrer a reação fotocatalítica.

A eficiência fotónica apresenta o mesmo comportamento, obtendo-se o valor máximo de 2,6% para $Q_{total} = 280 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (Tabela 5). No entanto, usando um reator anular convencional empacotado com monólitos de acetato de celulose revestidos com filmes finos de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, a eficiência fotónica, em condições otimizadas (dados não apresentados), foi cinco vezes inferior (0,51%) à obtida com fotoreator baseado na tecnologia NETmix.

A reatividade fotocatalítica obtida no fotoreator foi de $7,85 \times 10^{-4} \text{ mol}_{n\text{-decano}} \text{ m}^{-3} \text{ volume de reator iluminado s}^{-1}$ ($3,41 \text{ mol}_{n\text{-decano}} \text{ m}^{-3} \text{ volume de reator iluminado kJ}^{-1}$), que corresponde a um aumento de 24,2 vezes quando comparado com um reator anular convencional. A intensificação da oxidação fotocatalítica de *n*-decano usando o micro-meso-estruturado fotoreator é devida principalmente ao aumento da área de superfície de catalisador iluminada por unidade de volume útil do reator ($469 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), quando comparado com o fotoreator anular ($243 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$). Para além disso, o fotoreator utilizado neste trabalho contém 2,27 g de TiO_2 por litro de volume útil do reator, que é 7,4 vezes mais catalisador por unidade de volume do que num reator anular convencional. A utilização de fotoreator NETmix proporciona também uma maior homogeneidade na iluminação espacial ao longo do reator devido a uma melhor penetração da luz ao longo de toda a profundidade do reator [68].

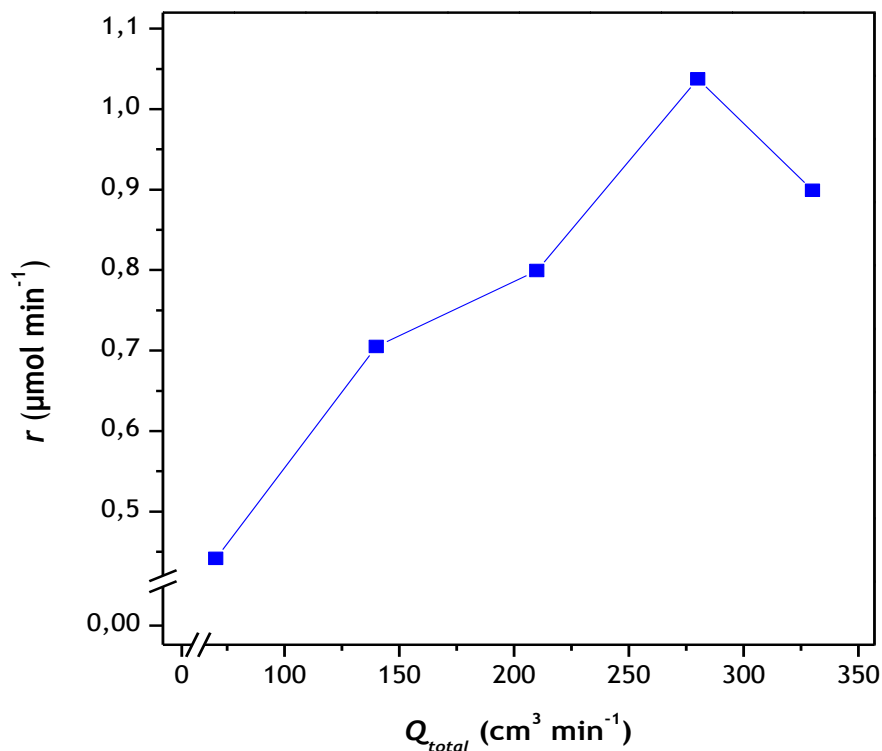


Figura 14 - Influência do caudal total da corrente de alimentação na velocidade da reação fotocatalítica do *n*-decano no estado estacionário: $mTiO_2 = 50$ mg; $C_{dec,entrada} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4 \text{ W m}^{-2}$.

Tabela 5 - Velocidade da reação e eficiência fotónica para os ensaios fotocatalíticos usando diferentes caudais totais de alimentação.

Q_{total} (cm³ min⁻¹)	r (μmol min⁻¹)	ξ (%)
70	0,44	1,1
140	0,70	1,8
210	0,80	2,0
280	1,04	2,6
330	0,90	2,3

A Figura 15 demonstra um efeito negativo do aumento do caudal total na percentagem de conversão e de mineralização do *n*-decano, essencialmente devido ao aumento da carga orgânica por unidade de tempo a entrar em contacto com a superfície catalítica, bem como com a redução do tempo de residência. Além disso, a razão mineralização/conversão também diminuiu com o aumento do caudal total, de 0,86 a 0,68 para o intervalo de Q_{total} entre 70 e 330 cm³ cm⁻¹, respetivamente.

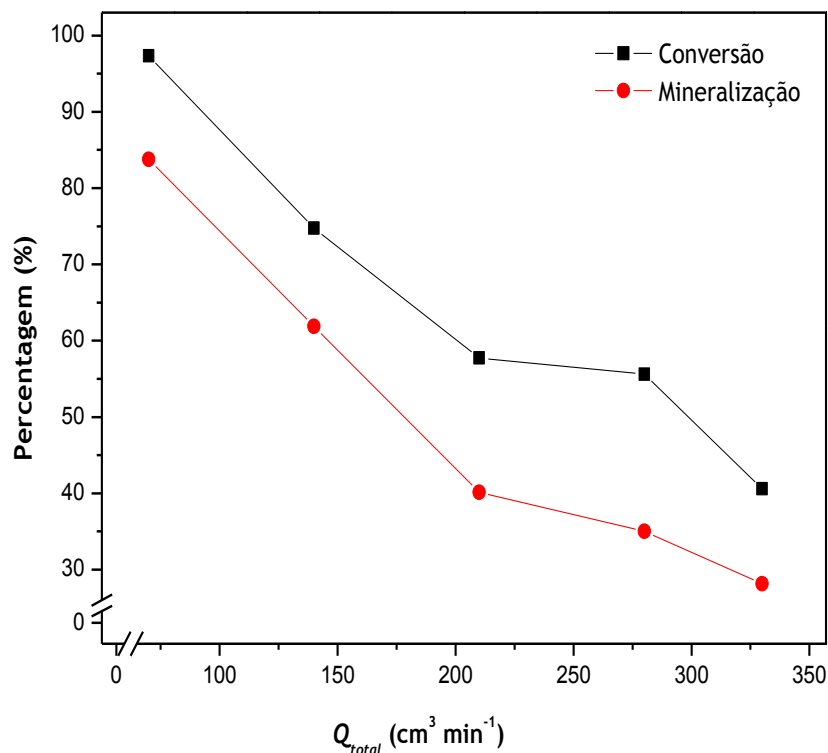


Figura 15 - Influência do caudal total de alimentação na mineralização e conversão do *n*-decano no estado estacionário: $mTiO_2 = 50$ mg; $C_{dec,entrada} = 6,56 \times 10^{-3}$ mol m⁻³ (medido a 298 K e 1 bar) e $I_{UV} = 38,4$ W m⁻².

4.2.4 Influência da irradiância

A velocidade da reação fotocatalítica, r , foi avaliada em função da irradiância na faixa de 16,7 a 44,7 W m⁻², com $Q_{total} = 280$ cm³ min⁻¹ e $C_{dec,entrada} = 6,56 \times 10^{-3}$ mol m⁻³, nos ensaios 4.1 e 4.2 (Tabela 2).

Na Figura 16 observa-se que, sob as condições utilizadas, a velocidade de reação aumenta linearmente com a irradiância, de acordo com a relação descrita pela Equação 20 ($R^2 = 0,98$). Este aumento está relacionado com o incremento na quantidade de fótons incidentes na superfície catalítica, levando à formação de uma maior quantidade de cargas e^-/h^+ .

$$r = 0,014 I_{UV} + 0,35$$

Equação 20

(válida para a gama de irradiância entre 16,7 e 44,7 W m⁻²)

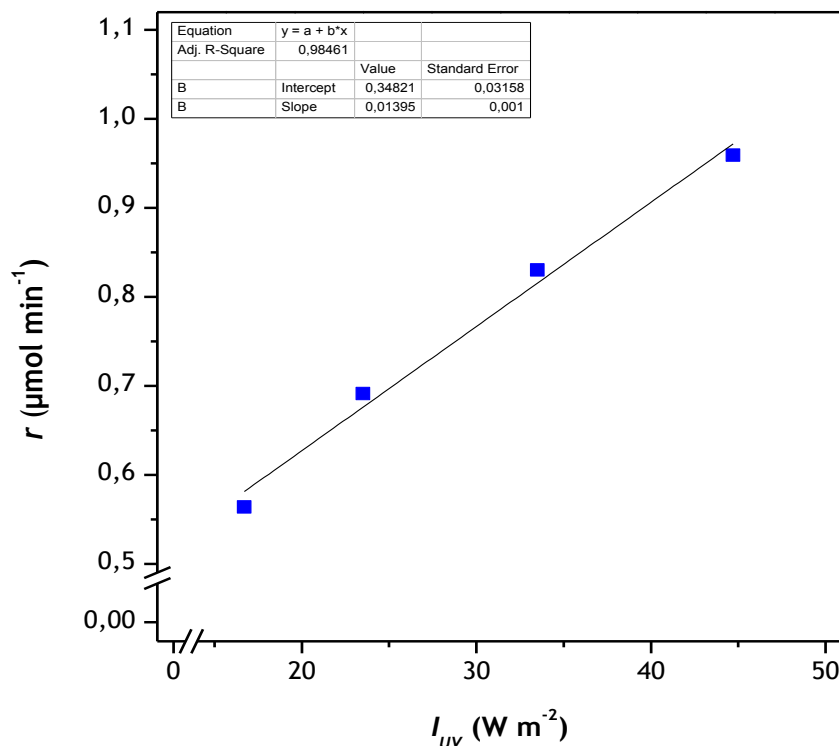


Figura 16 - Influência da irradiância na velocidade da reação fotocatalítica do *n*-decano no estado estacionário: $m\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$; $C_{\text{dec, entrada}} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$; $Q_{\text{total}} = 280 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (medido a 298 K e 1 bar).

4.2.5 Avaliação da estabilidade e reutilização do fotocatalisador

A estabilidade e a capacidade de reutilização do catalisador foi avaliada durante 80 horas de uso contínuo (ensaio 5.1; Tabela 2). Os resultados não mostraram nenhuma perda de atividade fotocatalítica, bem como nenhuma deterioração estrutural da superfície do catalisador, o que ilustra a estabilidade do filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sobre a placa de vidro e a sua robustez ao cisalhamento. A desativação dos fotocatalisadores pode ser atribuída à saturação dos sítios causada por subprodutos de reação fortemente adsorvidos na sua superfície [78-80]. Portanto, este efeito de saturação depende do composto oxidado, bem como dos seus subprodutos de reação (intermediários). Desta forma, considerando que não foi observada perda de atividade catalítica, podemos afirmar que durante a degradação fotocatalítica do *n*-decano sob as condições experimentais utilizadas, não houve formação de subprodutos de reação capazes de provocar este fenómeno.

5 Conclusões

O micro-meso-estruturado fotoreator, baseado na tecnologia NETmix, constitui uma boa alternativa para os processos de oxidação fotocatalítica em fase gasosa, apresentando: i) elevada área de superfície catalítica iluminada por unidade de volume do reator ($469 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$); ii) irradiação uniforme em toda a superfície catalítica, favorecendo a transferência de massa e transporte de fótons devido a um adequado grau de mistura, bem como o tamanho reduzido dos canais; iii) efeito de auto-limpeza da superfície do catalisador (rápida remoção de subprodutos de reação formados na superfície do catalisador, renovando os sítios catalíticos), levando a uma reatividade fotocatalítica de $7,85 \times 10^{-4} \text{ mol}_{n\text{-decano}} \text{ m}^{-3} \text{ volume de reator iluminado s}^{-1}$ ($3,41 \text{ mol}_{n\text{-decano}} \text{ m}^{-3} \text{ volume de reator iluminado kJ}^{-1}$), correspondendo a um aumento de 24,2 vezes quando comparado com um reator anular convencional.

A deposição das nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ diretamente na placa de vidro de borosilicato foi conseguida através de um sistema simples de *spray*, possibilitando a formação de filmes finos de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ com uma elevada área de superfície fotoativa por unidade de volume do reator, resultando numa eficiente conversão fotocatalítica das moléculas de *n*-decano. Para além disso, a oxidação fotocatalítica do *n*-decano em contínuo durante 80 h, não mostrou nenhuma perda de atividade fotocatalítica, bem como nenhuma deterioração estrutural da superfície do catalisador, o que ilustra a estabilidade do filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sobre a placa de vidro e a sua robustez ao cisalhamento.

Cada parâmetro operacional afetou de forma diferente a eficiência da reação. Para uma massa de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ superior a 50 mg, a velocidade de reação manteve-se constante, o que indica que a existência de multicamadas de catalisador na superfície do suporte dificulta a penetração de luz através do leito catalítico e/ou difusão insignificante de moléculas de *n*-decano para as camadas inferiores de catalisador (difusão nos poros do filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$). Para além disso, devido ao mecanismo utilizado de iluminação posterior (*back-side-illumination*), os portadores de carga são gerados longe da interface líquido-catalisador e consequentemente estão mais suscetíveis à sua recombinação.

Apesar de uma quantidade mais elevada de moléculas de *n*-decano na corrente gasosa de alimentação favorecer a adsorção/reação sobre a superfície de TiO_2 , para concentrações de *n*-decano superiores a um determinado valor, o passo limitante da reação é o número de espécies oxidantes geradas na superfície do catalisador e eventualmente a saturação dos sítios ativos na superfície do fotocatalisador com as moléculas de *n*-decano prejudicam a absorção da luz UV.

Um aumento no grau de mistura no interior do fotoreator aumenta a transferência de massa na interface, aumentando a mobilidade dos radicais fotogerados da superfície do catalisador para o meio reacional (reação homogénea), facilitando a mudança de reação heterogénea para homogénea, o que aumenta a eficiência da reação. No entanto, um aumento adicional no Q_{total} resulta em velocidades de reação mais baixas, devido a uma maior carga orgânica por unidade de tempo que atinge a superfície do catalisador e tempo de residência insuficiente para promover a reação fotocatalítica.

Sob as condições experimentais utilizadas, a velocidade de reação fotocatalítica é directamente proporcional à intensidade de radiação incidente no intervalo de 16,7 a 44,7 W m⁻².

Referências

- [1] CCDRLVT. (5 de abril). *O Ar e os Poluentes Atmosféricos*. Available: <http://www.ccdrlvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluentes-atmosfericos/8082.htm>
- [2] R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, "A Fotocatálise Heterogénea e sua aplicação ambiental," *Química Nova*, vol. 21, pp. 69-72, 1998.
- [3] D.-D.-G. d. Saúde. (5 de abril). *Qualidade do ar interior*. Available: <http://www.dgs.pt/saude-ambiental/areas-de-intervencao/ar/ar-interior/ar-interior.aspx>
- [4] J. A. Bernstein, N. Alexis, H. Bacchus, I. L. Bernstein, P. Fritz, E. Horner, *et al.*, "The health effects of nonindustrial indoor air pollution," *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, vol. 121, pp. 585-591, 3// 2008.
- [5] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, and H. Van Langenhove, "Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge," *Chemosphere*, vol. 68, pp. 1821-1829, 8// 2007.
- [6] P. O. Fanger, "Indoor air quality in the 21st century: Search for excellence," *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, vol. 10, pp. 68-73, 2000.
- [7] P. Wolkoff and G. D. Nielsen, "Organic compounds in indoor air—their relevance for perceived indoor air quality?," *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. 4407-4417, 9// 2001.
- [8] E. Gallego, X. Roca, J. F. Perales, and X. Guardino, "Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, pp. 333-339, // 2009.
- [9] A.-A. Portugal. (5 de abril). *Qualidade do Ar Interior*. Available: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=319>
- [10] G. Pecoraino, L. Scalici, G. Avellone, L. Ceraulo, R. Favara, E. G. Candela, *et al.*, "Distribution of volatile organic compounds in Sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS)," *Water Research*, vol. 42, pp. 3563-3577, 8// 2008.
- [11] D. A. Sarigiannis, S. P. Karakitsios, A. Gotti, I. L. Liakos, and A. Katsoyiannis, "Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk," *Environment International*, vol. 37, pp. 743-765, 5// 2011.
- [12] A. J. Veloso, R. R. Fulthorpe, and K. Kerman, "Electrochemical detection of perchloroethylene using differential pulse voltammetry," *Electrochemistry Communications*, vol. 37, pp. 28-31, 12// 2013.
- [13] J. Zhou, Y. You, Z. Bai, Y. Hu, J. Zhang, and N. Zhang, "Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China," *Science of The Total Environment*, vol. 409, pp. 452-459, 1/1/ 2011.
- [14] R. A. R. Monteiro, F. V. S. Lopes, A. M. T. Silva, J. Ângelo, G. V. Silva, A. M. Mendes, *et al.*, "Are TiO₂-based exterior paints useful catalysts for gas-phase photooxidation processes? A case study on *n*-decane abatement for air detoxification," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 988-999, 4/5/ 2014.
- [15] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, and R. Zhao, "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review," *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 2229-2246, 5// 2009.
- [16] L. G. Devi and R. Kavitha, "A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of

- photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140-141, pp. 559-587, 8// 2013.
- [17] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, pp. 169-189, 9// 2012.
 - [18] S. A. Grinshpun, G. Mainelis, M. Trunov, A. Adhikari, T. Reponen, and K. Willeke, "Evaluation of ionic air purifiers for reducing aerosol exposure in confined indoor spaces," *Indoor Air*, vol. 15, pp. 235-45, Aug 2005.
 - [19] H. F. Hubbard, B. K. Coleman, G. Sarwar, and R. L. Corsi, "Effects of an ozone-generating air purifier on indoor secondary particles in three residential dwellings," *Indoor Air*, vol. 15, pp. 432-44, Dec 2005.
 - [20] M. F. Boeniger, "Use of Ozone Generating Devices to Improve Indoor Air Quality," *AIHA J.-J. Sci. Occup*, vol. 56, pp. 590-598, 1995.
 - [21] K.-P. Yu, G. W.-M. Lee, C.-P. Hsieh, and C.-C. Lin, "Evaluation of ozone generation and indoor organic compounds removal by air cleaners based on chamber tests," *Atmospheric Environment*, vol. 45, pp. 35-42, 1// 2011.
 - [22] R. F. P. Nogueira, A. G. Trovó, M. R. A. Silva, and R. D. Villa, "Fundaments and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes," *Química Nova*, vol. 30, pp. 400-408, 2007.
 - [23] A. G. Trovó, R. D. Villa, and R. F. P. Nogueira, "Use of photo-Fenton reactions in the prevention of agricultural contaminations," *Química Nova*, vol. 28, pp. 847-851, 2005.
 - [24] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, and M. Orgass, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials," *LACER*, 2000.
 - [25] U. L. Rochetto and E. Tomaz, "Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light," *J Air Waste Manag Assoc*, vol. 65, pp. 810-7, Jul 2015.
 - [26] A. Fonseca, "Avaliação da eficácia de tratamentos convencionais e aplicações alternativas para prevenir a biodeterioração em património cultural. Tese de Mestrado," *Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa*, 2009.
 - [27] J. Oliveira and L. Silveira, "Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis," *Vivências*, vol. 7, pp. 91-104, 2011.
 - [28] G. Zayani, L. Bousselmi, F. Mhenni, and A. Ghrabi, "Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor," *Desalination*, vol. 246, pp. 344-352, 9/30/ 2009.
 - [29] S. Garcia-Segura and E. Brillas, "Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant," *Electrochimica Acta*, vol. 140, pp. 384-395, 9/10/ 2014.
 - [30] Q. Zhang, C. Tian, A. Wu, Y. Hong, M. Li, and H. Fu, "In situ oxidation of Ag/ZnO by bromine water to prepare ternary Ag-AgBr/ZnO sunlight-derived photocatalyst," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 563, pp. 269-273, 6/25/ 2013.
 - [31] T. S. Jamil, M. Y. Ghaly, N. A. Fathy, T. A. Abd el-halim, and L. Österlund, "Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation," *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 270-279, 9/19/ 2012.
 - [32] G. C. Collazzo, E. L. Foletto, S. L. Jahn, and M. A. Villetti, "Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as

- photocatalyst," *Journal of Environmental Management*, vol. 98, pp. 107-111, 5/15/ 2012.
- [33] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, and G. Wang, "Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 312-319, 6/30/ 2008.
- [34] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)," *Topics in Catalysis*, vol. 34, pp. 49-65, 2005.
- [35] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 92, pp. 178-190, 5// 1991.
- [36] M. A. Rauf, M. A. Meetani, and S. Hisaindee, "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals," *Desalination*, vol. 276, pp. 13-27, 8/2/ 2011.
- [37] C. Silva, "Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants " *Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal*, 2008.
- [38] J. Figueiredo, M. Pereira, and J. Faria, "Catalysis from theory to application- An integrated course," *Coimbra, Portugal*, 2008.
- [39] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, "Preparation of graphene-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity," *New J. Chem.*, vol. 35, pp. 353-359, 2011.
- [40] H. Lasa, B. Serrano, and M. Salaices, "Photocatalytic Reaction Engineering," *Springer*, New York, 2005.
- [41] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, pp. 33-177, // 2004.
- [42] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, and A. Stankiewicz, "A review of intensification of photocatalytic processes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, pp. 781-789, 9// 2007.
- [43] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase system," *Catalysis Today*, vol. 24, pp. 157-164, 1995.
- [44] D. F. Ollis, *Solar-assisted photocatalysis for water purification: Issues, data, questions. Photochemical conversion and storage of solar energy*: Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [45] J. B. Galvez and S. M. Rodrigues, *Solar Detoxification*. France: UNESCO publishing, 2003.
- [46] T. L. R. Hewer, "Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos," *Instituto de Química, Universidade de São Paulo*, p. 109p, 2006.
- [47] N.-T. Nguyen and Z. Wu, "Micromixers—a review," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, pp. R1-R16, 2005.
- [48] E. A. Mansur, M. Ye, Y. Wang, and Y. Dai, "A State-of-the-Art Review of Mixing in Microfluidic Mixers," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 16, pp. 503-516, // 2008.
- [49] K. F. Jensen, "Microreaction engineering — is small better?," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 293-303, 1// 2001.

- [50] G. H. Seong and R. M. Crooks, "Efficient mixing and reactions within microfluidic channels using microbead-supported catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 13360-13361, 2002.
- [51] V. Mengeaud, J. Josserand, and H. H. Girault, "Mixing processes in a zigzag microchannel: Finite element simulations and optical study," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 4279-4286, 2002.
- [52] W. Wang and Y. Ku, "The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles," *Chemosphere*, vol. 50, pp. 999-1006, 3// 2003.
- [53] R. Gorges, S. Meyer, and G. Kreisel, "Photocatalysis in microreactors," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 167, pp. 95-99, 10/1/ 2004.
- [54] J. L. Gole, C. Burda, Z. L. Wang, and M. White, "Unusual properties and reactivity at the nanoscale," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 546-550, 2// 2005.
- [55] M. M. Hossain, G. B. Raupp, S. O. Hay, and T. N. Obee, "Three-Dimensional Developing Flow Model for Photocatalytic Monolith Reactors," *AIChE Journal*, vol. 45, pp. 1309-1321, 1999.
- [56] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, and T. Ichimura, "Photocatalytic reactions in microreactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 135, Supplement 1, pp. S303-S308, 1/15/ 2008.
- [57] P. C. K. Vesborg, J. L. Olsen, T. R. Henriksen, I. Chorkendorff, and O. Hansen, "Gas-phase photocatalysis in μ -reactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, pp. 738-741, 6/1/ 2010.
- [58] Q. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, and Y. Li, "A high efficiency microreactor with Pt/ZnO nanorod arrays on the inner wall for photodegradation of phenol," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 254-255, pp. 318-324, 6/15/ 2013.
- [59] H. C. Aran, D. Salamon, T. Rijnaarts, G. Mul, M. Wessling, and R. G. H. Lammertink, "Porous Photocatalytic Membrane Microreactor (P2M2): A new reactor concept for photochemistry," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 225, pp. 36-41, 12/1/ 2011.
- [60] C. M. Fonte, M. E. Leblebici, M. M. Dias, and J. C. B. Lopes, "The NETmix reactor: Pressure drop measurements and 3D CFD modeling," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, pp. 2250-2258, 11// 2013.
- [61] P. E. Laranjeira, A. A. Martins, M. I. Nunes, J. C. B. Lopes, and M. M. Dias, "NETmix®, a new type of static mixer: Experimental characterization and model validation," *AIChE Journal*, vol. 57, pp. 1020-1032, 2011.
- [62] F. V. S. Lopes, S. M. Miranda, R. A. R. Monteiro, S. D. S. Martins, A. M. T. Silva, J. L. Faria, *et al.*, "Perchloroethylene gas-phase degradation over titania-coated transparent monoliths," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140-141, pp. 444-456, 8// 2013.
- [63] N. Serpone, "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 104, pp. 1-12, 4// 1997.
- [64] G. Sagawe, M. L. Satuf, R. J. Brandi, J. P. Muschner, C. Federer, O. M. Alfano, *et al.*, "Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp. 6898-6908, 2010.
- [65] H. T. Chang, N.-M. Wu, and F. Zhu, "A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst," *Water Research*, vol. 34, pp. 407-416, 2// 2000.

- [66] W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, and J. S. Chung, "Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, pp. 209-220, 5/17/ 2001.
- [67] H. Lin and K. T. Valsaraj, "Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater Treatment," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, pp. 699-708, 2005.
- [68] H. Eskandarloo and A. Badiei, "Fabrication of an inexpensive and high efficiency microphotoreactor using CO₂ laser technique for photocatalytic water treatment applications," *Environ Technol*, vol. 36, pp. 1063-73, Mar-Apr 2015.
- [69] H. Eskandarloo, A. Badiei, M. A. Behnajady, and G. M. Ziarani, "UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO₂ catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp. 158-167, 6/15/ 2015.
- [70] S. Wang, H. M. Ang, and M. O. Tade, "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art," *Environment International*, vol. 33, pp. 694-705, 7/ / 2007.
- [71] A. Bouzaza, C. Vallet, and A. Laplanche, "Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 177, pp. 212-217, 1/25/ 2006.
- [72] S. Yamazaki, H. Tsukamoto, K. Araki, T. Tanimura, I. Tejedor-Tejedor, and M. A. Anderson, "Photocatalytic degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO₂ pellets," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 33, pp. 109-117, 9/28/ 2001.
- [73] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, and J.-M. Chovelon, "Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 159-165, 2/23/ 2009.
- [74] M. Krivec, K. Zagar, L. Suhadolnik, M. Ceh, and G. Drazic, "Highly efficient TiO₂-based microreactor for photocatalytic applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, pp. 9088-9094, 2013.
- [75] H. Yu, K. Zhang, and C. Rossi, "Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 188, pp. 65-73, 4/30/ 2007.
- [76] R. A. R. Monteiro, S. M. Miranda, C. Rodrigues-Silva, J. L. Faria, A. M. T. Silva, R. A. R. Boaventura, *et al.*, "Gas phase oxidation of *n*-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 306-315, 4/ / 2015.
- [77] L. Cermenati, P. Pichat, C. Guillard, and A. Albini, "Probing the TiO₂ Photocatalytic Mechanisms in Water Purification by Use of Quinoline, Photo-Fenton Generated OH• Radicals and Superoxide Dismutase," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 2650-2658, 1997.
- [78] M. C. Blount and J. L. Falconer, "Steady-state surface species during toluene photocatalysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 39-50, 11/8/ 2002.
- [79] S. Carbonaro, M. N. Sugihara, and T. J. Strathmann, "Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, pp. 1-12, 1/17/ 2013.

- [80] M. Lewandowski and D. F. Ollis, "A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂)," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 43, pp. 309-327, 7/25/ 2003.